This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

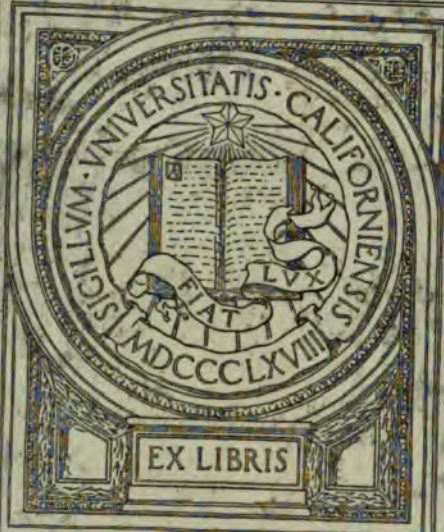
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

W. NERNST

THEORETISCHE CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

GIFT OF
Mrs. G. N. Lewis



EX LIBRIS

Chemistry Lib.

Ledyard Sargent -
J. N. Lewis

THEORETISCHE CHEMIE

VOM STANDPUNKTE DER

AVOGADROSCHEN REGEL UND DER THERMODYNAMIK.

VON

Dr. WALTHER NERNST,
O. Ö. PROFESSOR UND DIREKTOR DES INSTITUTS FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE
AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN.

VIERTE AUFLAGE.

MIT 36 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1903.

Chemistry Lib
add to lib

Chemistry Lib.

GIFT

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

QD 453
N4
1903

CHEMISTRY
LIBRARY

HERRN

PROF. DR. ALBERT v. ETTINGSHAUSEN

IN GRAZ

WIDMET DER VERFASSER DIESE SCHRIFT

IN TREUER ERINNERUNG

AN SEINE LEHR- UND WANDERJAHRE.

M623268

Vorwort zur ersten Auflage.

Die nachfolgende Darstellung der theoretischen Chemie ist aus einer Einleitung entstanden, die ich vor etwa zwei Jahren für das von Herrn Dr. O. Dammer herausgegebene „Handbuch der anorganischen Chemie“ (Bd. I, S. 1—358) verfasst habe; doch erfuhr sie, den weiteren Anforderungen entsprechend, die an ein selbständiges Lehrbuch, keine Einleitung in ein Spezialwerk, zu stellen sind, erhebliche Umgestaltungen und Erweiterungen. Es verlangte dies auch schon die Berücksichtigung der allerjüngsten Forschungen, die, ohne Aenderungen prinzipieller Natur an den neueren Theorien zu bedingen, den Ausbau der letzteren überraschend gefördert haben. Ich glaube überhaupt, dass gegenwärtig eine Epoche der ruhigen, aber erfolgreichen Ausarbeitung für die physikalisch-chemischen Forscher gekommen ist; die Ideen sind nicht nur vorhanden, sondern auch bis zu einem gewissen Abschlusse gereift. Glückliche neue Gedanken wirken ja stets befruchtend dadurch, dass sie eine Zeit erhöhter Schaffenslust im Gefolge haben, und so sieht man denn gegenwärtig mit seltener Einmütigkeit die Forschung der verschiedenartigsten Kulturnationen mit dem Ausbau des Lehrgebäudes der theoretischen Chemie eifrig und erfolgreich beschäftigt.

In solchen Zeitläuften wird das Bedürfnis nach einer Darstellung der leitenden Ideen, die dem Schüler belehrend, dem Forscher ratend zur Seite steht, besonders lebhaft. Diesem Bedürfnisse geschieht, wie bekannt, nach jeder Hinsicht durch die beiden ausgezeichneten Bearbeitungen Ostwalds Genüge, nämlich den kurzen Grundriss und das grosse, im Neuerscheinen begriffene Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Ich hegte daher ernstliche Zweifel, ob eine neue Bearbeitung

des gleichen Gegenstandes von (wenigstens was alle wesentlichen Fragen anlangt) gleichen Gesichtspunkten sich empfehle. Allein die Variante „wenn's viele bringen, so werden sie manchem etwas bringen", dürfte in solchen Fällen zutreffend sein, und meine Bedenken wurden schliesslich vollends durch die direkte Aufforderung Professor Ostwalds beseitigt, eine Sonderausgabe der Einleitung zu Dammers Handbuch zu veranstalten, welchem Unternehmen sowohl der Herausgeber Herr Dr. Dammer, als auch der Verleger Herr F. Enke zuvorkommendste Unterstützung zu Teil werden liessen.

In einer Behandlung der theoretischen Chemie müssen naturgemäss die verschiedenartigsten Kapitel aus Physik und Chemie Platz finden; im Grunde ist letztere ja der Inbegriff dessen, was der physikalische Forscher von der Chemie und der chemische Forscher von der Physik notwendig wissen muss, es sei denn, dass der Physiker die Physik und der Chemiker die Chemie durchaus als Spezialist betreiben will. Die Entwicklung der physikalischen Chemie zu einem besonderen Zweige der Naturforschung bedeutet daher (und hierauf möchte ich Gewicht legen) nicht sowohl die Schaffung einer neuen, als vielmehr die Verknüpfung zweier, bisher ziemlich getrennter Wissenschaften.

Bei der Auswahl dessen, was die physikalische oder chemische Forschung für unseren Gegenstand erbracht hat, leitete mich weniger das Bestreben nach möglichster Vollständigkeit, welcher Aufgabe ich mich keineswegs gewachsen fühlte, als vielmehr der Wunsch, nur solche Erfahrungstatsachen, die allgemeinere Bedeutung besitzen oder zu gewinnen versprechen, nur solche Hypothesen, die bereits als nützlich sich erwiesen haben, und schliesslich nur methodisch wichtige Anwendungen beider, seien sie rechnerischer, seien sie experimenteller Natur, eingehender zu behandeln; letzterem Bestreben trägt die Besprechung und Abbildung einer Anzahl wichtiger Laboratoriumsapparate Rechnung. Auch auf gelegentliche Beschreibung einfacher Vorlesungsversuche, die ich in meiner mehrjährigen Tätigkeit als Dozent der physikalischen Chemie erprobt habe, legte ich Gewicht.

Da ich das Lehrgebäude in erster Linie so, wie es gegenwärtig erscheint, weniger wie es geworden ist, also in einer durch die Zufälligkeiten geschichtlicher Entwicklung möglichst wenig getrübten Form zu schildern mich bemühte, so musste das historische Element

notgedrungen zurücktreten; dies bedingte weiterhin, dass die neuere Literatur hauptsächlich Berücksichtigung erfuhr. Ich hoffe, dass dies Verfahren mir nicht als ein Mangel an Pietät gegen jene bewundernswerten Männer ausgelegt werden wird, die den Untergrund, auf dem wir heute bauen, erst durch ihre Arbeit geschaffen haben.

Bei der Ausarbeitung wurde mir immer klarer, dass für die theoretische Behandlung chemischer Prozesse, diesen wichtigsten Teil meiner Aufgabe, zunächst die Regel von Avogadro, die mir ein fast unerschöpfliches, von der Molekulartheorie geschenktes Füllhorn zu sein scheint, sodann die Lehrsätze der Energetik, unter deren Strenge sich alle Naturvorgänge beugen, die wichtigsten Grundlagen bilden. Diese Anschauung habe ich geglaubt im Titel meiner Schrift betonen zu sollen. . . .

Göttingen, im April 1893.

W. N.

Vorwort zur zweiten Auflage.

In den fünf Jahren, die seit Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches verstrichen sind, hat die theoretische Chemie eine tiefergehende Veränderung oder Ausgestaltung prinzipieller Natur kaum erfahren; wohl aber ist durch die emsige Forschungsarbeit, die im erwähnten Zeitraum gerade auf diesem Gebiete geherrscht hat, eine Fülle von neuem Material erbracht worden, das die Fruchtbarkeit der Auffassungsweise der neueren theoretischen Chemie in ein helles Licht setzt. Demgemäss habe ich bei der Neubearbeitung dieser Auflage in Plan und Anlage des Werkes kaum zu ändern gefunden; umsomehr war ich bestrebt, die neuesten Forschungsergebnisse als Anwendungen der leitenden theoretischen Anschauungen möglichst in den Text zu verflechten. . . .

Göttingen, im September 1898.

W. N.

Vorwort zur vierten Auflage.

Bei der Fülle von neuen wertvollen Untersuchungen, die gegenwärtig auf dem Gebiete der theoretischen Chemie erbracht werden, besonders auf dem Felde der chemischen Statik und Kinetik, musste ich auf eine Vollständigkeit der Besprechung, wie sie bei der ersten Auflage wenigstens erstrebt wurde, verzichten und manche wertvolle Arbeit unerwähnt lassen, wenn, was wünschenswert schien, der Umfang des Werkes wenigstens annähernd erhalten bleiben sollte.

In die seit dem Erscheinen der letzten Auflage verstrichene Zeit fällt die nähere Erforschung der so überaus merkwürdigen Erscheinungen der Radioaktivität, bei denen es sich um chemische Prozesse ganz anderer Grössenordnung, als bisher bekannt, zu handeln scheint und die daher im höchsten Maasse die Aufmerksamkeit auch des theoretischen Chemikers verdienen. Obwohl hier ihrem Wesen nach teilweise noch dunkle Phänomene vorliegen, habe ich mich doch bemüht, in einem neu eingeschalteten Kapitel, „Die atomistische Theorie der Elektrizität", die Entwicklung der Theorie der Elektronen, die sich ja immer mehr als eine neue gewaltige Erweiterung der atomistischen Betrachtungsweise herausstellt, zur Darstellung zu bringen.

Beim Lesen der Korrekturen unterstützten mich sehr eifrig die Herren Dr. F. Krüger und Stud. A. Siemens.

Göttingen, im November 1903.

W. N.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung in einige Grundprinzipien der Naturforschung 1

Erfahrungstatsachen und ihre hypothetische Verallgemeinerung 1. Maassystem 4. Unzerstörbarkeit des Stoffes 6. Verwandelbarkeit des Stoffes 6. Einfache und zusammengesetzte Stoffe 7. Unzerstörbarkeit der Energie 7. Maasse der Energie 10. Bewegungsgleichung eines materiellen Punktes 13. Verwandelbarkeit der Energie 15. Zusammenfassung beider Hauptsätze 24. Analytische Formulierung der maximalen Arbeit 26. Freie Energie 28. Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen 29. Physikalisches Gemisch und chemische Verbindung 30. Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen 32. Die Molekularhypothese 33. Atom und Molekül 34. Tabelle der Elemente 35. Klassifizierung der Naturvorgänge 37. Einteilungsprinzip 38.

I. Buch. Die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe.

1. Der gasförmige Aggregatzustand 40

Allgemeine Eigenschaften der Gase 40. Die Gasgesetze 41. Hypothese von Avogadro 42. Energieinhalt eines Gases 45. Spezifische Wärme der Gase 46. Spezifische Wärme der Gase bei sehr hoher Temperatur 47. Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Gase von der Temperatur 49. Thermodynamik der Gase; erster Hauptsatz 49. Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gases 52. Thermodynamik der Gase; zweiter Hauptsatz 55. Verhalten der Gase bei höherem Druck 57.

2. Der flüssige Aggregatzustand 59

Allgemeine Eigenschaften der Flüssigkeiten 59. Die Oberflächenspannung 60. Dampfspannung und Verdampfungswärme 60. Gestalt der Dampfdruckkurve 64. Siedepunkt 67. Die kritischen Erscheinungen 68.

3. Der feste Aggregatzustand 70

Allgemeine Eigenschaften der festen Körper 70. Schmelzpunkt und Druck 71. Dampfdruck fester Stoffe 74. Der kristallisierte Zustand 76. Grundlagen der geometrischen Kristallographie 77. Einteilung der Kristalle nach der Symmetrie 81. Zwillinge und Ausbildung der Kristalle 87. Physikalische Eigenschaften der Kristalle 89. Bestimmung der kristallographischen Symmetrie 94. Polymorphie 96. Flüssige Kristalle 98. Der amorphe Zustand 99.

4. Die physikalischen Gemische 101

Allgemeines 101. Gasgemische 101. Physikalische Eigenschaften flüssiger Gemische 105. Optisches Verhalten von Gemischen 107. Einseitige Eigenschaften 110. Verdampfung von Gemischen 111.

Seite

Theorie der fraktionierten Destillation 113. Thermodynamische Behandlung flüssiger Gemische 114. Kritischer Punkt von Gemischen 120. Isomorphe Gemische 120. Physikalische Eigenschaften der Mischkristalle 122. Schmelzen und Gefrieren von Gemischen 124. Thermodynamik isomorpher Gemische 129. Adsorptionserscheinungen 130.

5. Die verdünnten Lösungen 131

Allgemeines 131. Osmotischer Druck 132. Direkte Messung des osmotischen Druckes 133. Die indirekten Methoden zur Messung des osmotischen Druckes 138. A. Entfernung des reinen Lösungsmittels aus der Lösung 138. 1. Durch Verdampfung 138. 2. Durch auswählende Löslichkeit 143. 3. Durch Auskristallisieren (Ausfrieren) 144. B. Entfernung des gelösten Stoffes aus der Lösung 146. 1. Durch Verdampfen 146. 2. Durch auswählende Löslichkeit 147. 3. Durch Auskristallisieren 147. Die Gesetze des osmotischen Druckes 148. Osmotischer Druck und Konzentration 148. Osmotischer Druck und Temperatur 148. Osmotischer Druck und Verdünnungswärme 149. Osmotischer Druck und Natur der gelösten Substanz 150. Osmotischer Druck und Gasdruck 150. Henrys und Daltons Absorptionsgesetze 155. Natur des Lösungsmittels 156. Molekularzustand der in Lösung befindlichen Stoffe 157. Osmotischer Druck und Hydrodiffusion 159. Osmose durch isotherme Destillation 161. Osmotischer Druck in Gemischen 162. Gültigkeitsbereich der Gesetze der Lösungen 163. Osmotischer Druck bei hohen Konzentrationen 163. Dampfspannungen konzentrierter Lösungen 167. Ideale konzentrierte Lösungen 169. Feste Lösungen 171.

II. Buch. Atom und Molekül.

1. Atomtheorie 176

Verbindungs- und Atomgewicht 176. Regel von Avogadro 178. Gesetz von Dulong und Petit 179. Isomorphie 182. Das periodische System der Elemente 187. Regelmässigkeit der Atomgewichtszahlen 192. Physikalische Eigenschaften der Elemente 194. Bedeutung des periodischen Systems für die Atomgewichtstabelle 197. Spektra der Elemente 199. Gesetzmässigkeiten in der Verteilung der Spektrallinien der Elemente 201.

2. Die kinetische Theorie der Moleküle 205

Allgemeines 205. Kinetische Theorie der Gase 207. Regel von Avogadro 211. Verhältnis der spezifischen Wärmen 212. Mittlere Weglänge 214. Verhalten der Gase bei höherem Druck 215. Gleichung von van der Waals 218. Kinetische Theorie der Flüssigkeiten 221. Die reduzierte Zustandsgleichung 228. Anwendungen der Theorie der übereinstimmenden Zustände 229. Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf 232. Prüfung durch Young 234. Wärmeinhalt von komprimierten Gasen und von Flüssigkeiten 240. Kritik der Ergebnisse 243. Kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes 244. Kinetische Theorie von Gemischen 245. Kinetische Theorie der Lösungen 247.

3. Bestimmung des Molekulargewichts 249

Molekulargewicht gasförmiger Stoffe 249. Regnaults Methode 250. Dumas' Methode 251. Gay-Lussac-Hofmanns Methode 251. V. Meyers Methode der Luftverdrängung 252. Dampfdichtebestimmung bei sehr hoher Temperatur 253. Dampfdichtebestimmung bei vermindertem Druck 256. Berechnung von Atomgewichten aus Gasdichten 257. Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Drucke gelöster Stoffe 259. Gefrierpunktserniedrigung 260. Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter Lösungen 263. Dampfdruckerniedrigung 264. Untersuchung flüchtiger Stoffe 268. Löslichkeitserniedrigung 269. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln 270. Rolle des Lösungsmittels 270. Molekulargewicht von stark komprimierten Gasen und von Flüssigkeiten 272. Molekulargewicht fester Stoffe 275.

Seite

4. Konstitution der Moleküle 275

Allotropie und Isomerie 275. Konstitution der Moleküle 277. Die chemischen Kräfte 278. Valenzlehre 279. Dualistische und unitarische Anschauungsweise 281. Veränderlichkeit des chemischen Wertes 283. Die Molekülverbindungen 285. Kohlenstoffverbindungen 286. Eigentümlichkeiten der Kohlenstoffverbindungen 287. Methoden zur Bestimmung der Konstitution 288. Benzoltheorie 291. Gültigkeitsbereich der Strukturformeln 293. Stereochemie des Kohlenstoffs 294. Optische Isomerie 295. Geometrische Isomerie 296. Stereochemie des Stickstoffs 299.

5. Physikalische Eigenschaften und molekularer Bau . . 300

Allgemeines 300. Spezifisches Volum und Molekularvolum 301. Dichte fester Körper 305. Brechungsvermögen 306. Molekularrefraktion organischer Verbindungen 308. Dielektrizitätskonstante 314. Magnetische Drehung der Polarisationsebene 317. Magnetismus 318. Verbrennungswärme 318. Siedepunktsregelmässigkeiten 322. Die Siedekurven 326. Die kritischen Daten 327. Verdampfungswärme 328. Schmelzpunkt 329. Innere Reibung 332. Natürliche Drehung der Polarisationsebene 333. Zerlegung eines Gemenges optischer Isomere 335. Quantitative Beziehungen 337. Absorption des Lichtes 338. Theorie der Farbstoffe 340. Fluoreszenz 342. Kristallform 342. Systematik der physikalischen Eigenschaften 343.

6. Dissoziation der Gase 345

Abnorme Dampfdichten 345. Dissoziation 346. Dissoziationsgrad 346. Physikalisches Verhalten dissoziierter Gase. Effusion 347. Farbe 348. Spezifische Wärme 349. Wärmeleitung 349. Dissoziationszustand 350.

7. Die elektrolytische Dissoziation 351

Dissoziation in Lösungen 351. Wässerige Lösungen 352. Elektrolytische Stromleitung 353. Die freien Ionen 355. Bestimmung des Grades der elektrolytischen Dissoziation 357. Hittorfs Ueberführungszahlen und Kohlrauschs Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen 360. Eigentümlichkeiten der elektrolytischen Dissoziation 365. Diffusion von Elektrolyten 366. Reibung der Ionen 371. Andere Lösungsmittel 373. Werners Theorie der Molekülverbindungen 375. Zwitterionen 378. Glühende Gase 378. Historische Bemerkung 379.

8. Die physikalischen Eigenschaften der Salzlösungen . . 380

Notwendigkeit des additiven Verhaltens 380. Dichte von Salzlösungen 381. Brechungsvermögen von Salzlösungen 383. Lichtabsorption und Farbe 385. Natürliches Drehungsvermögen 386. Ionenbeweglichkeit 387. Systematik der Ioneneigenschaften 388.

9. Die atomistische Theorie der Elektrizität 389

Allgemeines 389. Ion und Elektron 390. Freie Elektronen 392. Wirkung der Elektronen auf Gase 393. Weitere Bildungsarten der Luftionen 395. Beweglichkeit der Luftionen 396. Diffusion der Luftionen 398. Auslösung der Kondensation durch Luftionen 399. Positive und negative Elemente 400.

10. Der metallische Zustand 401

Allgemeines 401. Metallische Lösungen 402. Metalllegierungen 404. Elektrische Leitfähigkeit der Legierungen 405. Zur Theorie der metallischen Leitung 407.

11. Die kolloidalen Lösungen 408

Kolloide und Kristalloide 408. Osmotischer Druck 409. Gefrierpunkt und Dampfdruck 410. Molekulargewicht der Kolloide 411. Gelatinieren 412. Dialyse 415.

Seite

12. Die absolute Grösse der Moleküle 415

Obere Grenzen 415. Der von den Molekülen eingenommene Raum 417. Dichte der Moleküle 418. Grösse der Moleküle 419. Zahl und Gewicht der Moleküle 419. Elektrische Ladung eines Ions 420. Bestimmung der absoluten Ladung eines Ions von J. J. Thomson 421.

III. Buch. Die Umwandlungen der Materie (Verwandtschaftslehre I.).

1. Das Gesetz der chemischen Massenwirkung 422

Ziel der Verwandtschaftslehre 422. Chemischer Gleichgewichtszustand 424. Umkehrbare Reaktion 425. Kinetische Ableitung des Gesetzes der Massenwirkung 427. Zur Geschichte des Gesetzes der Massenwirkung 431.

2. Chemische Statik. Homogene Systeme 432

Gleichgewicht zwischen Gasen 432. Bildung des Jodwasserstoffs 433. Dissoziationserscheinungen bei Gasen 436. Dissoziation des Stickstoffdioxyds 437. Dissoziation des Chlorwasserstoffmethyläthers 439. Einfluss indifferenter Gase 440. Einfluss eines Ueberschusses der Dissoziationsprodukte 440. Häufigkeit der Dissoziationserscheinungen 441. Zerfall der Kohlensäure 442. Zerfall des Wasserdampfs 443. Gleichgewicht in homogenen flüssigen Systemen. Die Esterbildung 445. Einfluss der Natur der reagierenden Bestandteile 447. Dissoziation der Ester 448. Gleichgewicht in Lösungen 449. Verteilung von Salzsäure zwischen Alkaloiden 450. Dissoziation in Lösungen 452. Esterbildung in Benzol 453. Nachweis chemischer Einwirkung aus dem osmotischen Druck von Lösungen 455. Einfluss des Lösungsmittels 455. Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion 457. Gleichgewicht in starren Systemen 457.

3. Chemische Statik. Inhomogene Systeme 458

Art der Inhomogenität 458. Allgemeiner Satz über den Einfluss des Massenverhältnisses 459. Vollständiges heterogenes Gleichgewicht 460. Phasen variabler Zusammensetzung 462. Gleichgewicht zwischen einer gasförmigen Phase und festen Stoffen. Sublimation 463. Dissoziation eines festen Stoffes, der nur ein Gas liefert 463. Bildung eines Gases aus mehreren festen Stoffen 466. Dissoziation eines festen Stoffes, der mehrere Gase liefert 467. Reaktion zwischen beliebig vielen Gasen und festen Körpern 468. Zurückführung des vorstehenden allgemeinen Falles auf Sublimation und Dissoziation 470. Gleichgewicht zwischen einer flüssigen Phase und festen Stoffen. Löslichkeit fester Stoffe 471. Löslichkeit von Hydraten 473. Gleichgewicht zwischen festen Stoffen und Lösungen 473. Mehrere Phasen variabler Zusammensetzung; Dampfspannung von Lösungen 476. Verteilungssatz 478. Gleichzeitige Verdampfung von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen 478. Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten 481. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln 482. Anwendung des Verteilungssatzes zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte 484. Gefrieren und Auskristallisieren von Lösungen 485. Gefrierpunkt verdünnter Lösungen 485. Auskristallisieren des gelösten Stoffes 486. Die sogenannten Kryohydrate 487. Gleichgewicht zwischen flüssigen und festen Lösungen 487. Allgemeinster Fall 489. Anwendungen 491.

4. Chemisches Gleichgewicht in Salzlösungen 492

Reaktionsfähigkeit der Ionen 492. Elektrolytische Dissoziation 492. Elektrolytische Dissoziation und chemische Natur 494. Affinitätsgrössen organischer Säuren 496. Gemisch zweier gleichionigen Elektrolyte 499. Gleichgewicht zwischen beliebigen Elektrolyten 501. Neutralisationsvorgang 502. Elektrolytische Dissoziation des reinen Wassers 503. Allgemeinster Fall des homogenen Gleichgewichts 505. Verteilung einer Basis zwischen zwei Säuren 506. Stärke der Säuren und Basen 510. Hydrolytische Dissoziation 514. Theorie der Indikatoren 517.

Seite

Die sogenannte „Hydrattheorie" 519. Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen 520. Anomalien durch Bildung komplexer Ionen 524. Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf stark dissoziierte Elektrolyte 525. Reaktion zwischen beliebig vielen festen Salzen und ihrer Lösung 526. Normale und anomale Reaktionen 529. Ausfällung und Auflösung von Niederschlägen 531. Verteilung von Elektrolyten zwischen Wasser und einer zweiten Phase 532.

5. Chemische Kinetik 534

Allgemeines 534. Die Zuckerinversion 535. Katalytische Wirkung der Wasserstoffionen 537. Katalyse der Ester 540. Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen 541. Unimolekulare Reaktionen 542. Bimolekulare Reaktionen; Verseifung der Ester 542. Theorie der Verseifung 546. Weitere bimolekulare Reaktionen 549. Tri- und höhermolekulare Reaktionen 550. Verlauf und Mechanismus einer Reaktion 553. Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution 556. Katalyse 557. Autokatalyse 559. Verlauf unvollständiger Reaktionen 560. Multirotation des Milchzuckers 563. Tautomerie 564. Komplikationen des Reaktionsverlaufs 566. Einfluss des Mediums 568. Kinetik heterogener Systeme 570. Kinetische Natur des physikalischen und chemischen Gleichgewichts 573.

IV. Buch. Die Umwandlungen der Energie (Verwandtschaftslehre II.).

1. Thermochemie I. Anwendungen des ersten Wärmesatzes 577

Allgemeines 577. Wärmetönung 577. Thermochemische Bezeichnungsweise 579. Gesetz der konstanten Wärmesummen 582. Einfluss der Temperatur auf die Wärmetönung 583. Thermochemische Methoden 584. Gase und Lösungen 586. Aggregatzustandsänderungen 587. Lösungswärmen 588. Bildungswärme 590. Verbrennungswärme organischer Verbindungen 591. Thermochemie der Elektrolyte 593.

2. Thermochemie II. Temperatur und vollständiges chemisches Gleichgewicht 597

Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Historisches 597. Gibbssche Phasenregel 599. Uebergangspunkt 602. Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen des Wassers 602. Gleichgewicht zwischen Wasser und Schwefeldioxyd 605. Die Hydrate des Eisenchlorids 610. Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten durch Schmelzkurven 614. Systeme, die aus drei Molekülgattungen aufgebaut sind 615. Thermodynamik des vollständigen Gleichgewichts 616. Kondensierte Systeme 618. Allotrope Umwandlung 619. Schmelzung kristallwasserhaltiger Salze 621. Bildung von Doppelsalzen 622. Doppelte Umsetzung fester Salze 624. Dampfspannung und Löslichkeit bei der Umwandlungstemperatur 624. Bestimmung der Umwandlungstemperatur 626.

3. Thermochemie III. Temperatur und unvollständiges Gleichgewicht 627

Thermodynamik des unvollständigen Gleichgewichts 627. Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore 628. Ableitung der Reaktionsisotherme 630. Ableitung der Reaktionsisochore 633. Verdampfung 634. Dissoziation fester Stoffe 635. Auflösung fester Stoffe 636. Dissoziation fester Stoffe bei der Auflösung 637. Auflösung von Gasen 638. Dissoziation gasförmiger Stoffe 638. Dissoziation gelöster Stoffe 641. Elektrolytische Dissoziation des Lösungsmittels 643. Allgemeiner Fall 644. Hochofenprozess 645. Satz von der Vertretbarkeit der Phasen 646. Einfluss der Ausdehnung einer Phase 646. Einfluss der Temperatur und des Druckes auf den chemischen Gleichgewichtszustand 647. Einfluss ungleichförmigen Druckes 650. Thermodynamisches Potential 651.

Seite

4. Thermochemie IV. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur 652

Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Temperatursteigerung 652. Nichtumkehrbare Zersetzungen 654. Anwendung der Thermodynamik 655. Explosionen und Entflammungen 657. Reaktionsfähigkeit der Gase 659. Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs 661. Katalytische Wirkung von Feuchtigkeit 663. Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Explosionen 664.

5. Thermochemie V. Wärme und chemische Energie . . . 666

Das Prinzip der maximalen Arbeit, eine irrtümliche Deutung der Wärmetönungen 666. Standpunkt der Thermodynamik 668. Standpunkt der Kinetik 669. Ergebnisse des Experiments 670. Maass der Affinität 672. Methoden der Affinitätsbestimmung 674.

6. Elektrochemie I. Allgemeine Tatsachen 676

Zufuhr elektrischer Energie 676. Elektrolytische Leitung 678. Elektrolyse 679. Erzeugung elektrischer Energie durch chemische Systeme 680. Spezielle elektrochemische Reaktionen 681.

7. Elektrochemie II. Thermodynamische Theorie 682

Elektrische Arbeitsleistung 682. Anwendung des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie 683. Umkehrbare Elemente 686. Gesetz der Verwandlung von chemischer in elektrische Energie. 688. Galvanische Polarisation 692. Thermodynamische Berechnung elektromotorischer Kräfte 693. Anwendung der Thermodynamik auf den Bleiakkumulator 694. Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht 696. Das galvanische Element betrachtet als chemisches System 697.

8. Elektrochemie III. Osmotische Theorie 698

Mechanismus der Stromerzeugung in Lösungen 698. Die Auflösung von Metallen 701. Theorie der galvanischen Stromerzeugung 703. Konzentrationsketten 704. Normale und anomale Spannungen 708. Gasketten 709. Oxydations- und Reduktionsketten 710. Theorie der Elektrolyse 711. Chemische Anwendungen der osmotischen Theorie 715. Theorie der galvanischen Polarisation 718. Allgemeine Theorie der Berührungselektrizität 719.

9. Photochemie 721

Wirkungen des Lichtes 721. Aktinometrie 723. Photochemische Extinktion 725. Photochemische Induktion 726. Die latente Lichtwirkung der Silbersalze 728. Gesetze der photochemischen Wirkung 730. Theorie der photochemischen Wirkung 731.

Autorenregister 735

Sachregister 740

Einleitung
in einige Grundprinzipien der jetzigen Naturforschung.

Erfahrungstatsachen und ihre hypothetische Verallgemeinerung. Als das gemeinschaftliche und nächstliegende Ziel der Physik und Chemie können wir jenes hinstellen, die Frage, welche Vorgänge werden sich bei einer gegebenen Anordnung eines (endlich ausgedehnten) Systems abspielen, und welches wird der Zustand dieses Systems nach dem Verlaufe einer bestimmten Zeit sein, in möglichst vielen Fällen, möglichst gründlich und möglichst einfach zu beantworten. Zur Lösung dieser Aufgabe erscheint es zunächst erforderlich, das System, dessen Zukunft wir erfahren wollen, zu realisieren und seine Geschichte zu verfolgen; von der Geschicklichkeit und den Hilfsmitteln des Beobachters wird es abhängen, mit welchem Erfolge die Aufgabe in Angriff genommen wird, und letzterer wird wachsen mit dem Fortschritte der Experimentierkunst.

Allein die unendliche Mannigfaltigkeit der uns interessierenden, in der Natur vorkommenden Systeme einerseits und die unendliche Arbeitskraft anderseits, welche menschliches Bemühen auf die abschliessende Durchforschung auch nur eines in Umwandlung begriffenen Systems aufwenden müsste, würden den Naturforscher mutlos vor einer planmässigen Untersuchung der Naturerscheinungen zurückschrecken lassen, wenn nicht zu den unmittelbaren Eindrücken der Sinneswahrnehmungen noch ein anderweitiges Hilfsmittel hinzukäme. Dies Hilfsmittel ist die theoretische Verwertung der an verschiedenen Systemen gemachten Erfahrungen, welche zunächst darin und nur darin besteht, dass die an einem Systeme gemachte Wahrnehmung mittels Analogieschlusses auf ein anderes übertragen wird. Wenn wir das Phänomen des Fallens eines schweren Körpers an einem Punkte der Erdoberfläche studiert haben, so gelingt es alsbald, einige der beobachteten Erscheinungen auf andere Systeme, z. B. auf das Fallen eines schweren Körpers auf einem anderen Punkte der Erdoberfläche, zu übertragen. Der glückliche Blick des Naturforschers zeigt sich nun gerade darin, das scheinbar ganz verschiedenartigen Naturerscheinungen Gemeinsame herauszufinden, und der Erfolg ist umso glänzender, je verschiedenartiger die in Parallele gesetzten Erfahrungen anfänglich erschienen.

Die Uebertragung der in einem Falle gemachten Beobachtungen auf einen anderen ist natürlich zunächst mit Unsicherheit behaftet, kann aber durch wiederholte Bestätigung an der Hand der Erfahrung mit immer wachsender Zuversicht erfolgen, bis sie schliesslich den Rang eines empirischen Naturgesetzes erhält. Die Entdeckung eines solchen Gesetzes, wie z. B. desjenigen, welches die spezifische Wärme starrer Verbindungen aus gewissen Zahlenkoeffizienten der einzelnen Elemente, den sogenannten Atomwärmen, zu berechnen erlaubt, bedeutet stets insofern einen grossen und unzweifelhaften Fortschritt, als es eine Fülle von Erfahrungstatsachen in sich begreift und viele neue vorhersehen lässt.

Die Geschichte der exakten Naturwissenschaften lehrt uns, dass man auf zwei wesentlich verschiedenen Wegen zur Entdeckung eines neuen Naturgesetzes gelangen kann, von denen wir den einen als den empirischen, den zweiten als den theoretischen bezeichnen können. Man sucht entweder durch zweckmässige Beobachtungen ein reichhaltiges, womöglich zahlenmässig ausdrückbares Beobachtungsmaterial über die Erscheinungen, zwischen denen man einen Zusammenhang vermutet, zu sammeln und dann durch wiederum rein empirische Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse dem gewünschten Ziele sich zu nähern; auf diesem Wege fand man z. B. gewisse Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten. Der zweite Weg hingegen führt an der Hand eingehender Vorstellungen über das Wesen gewisser Erscheinungen durch rein spekulative Tätigkeit zu neuer Erkenntnis, über deren Richtigkeit der Versuch dann nachträglich zu entscheiden hat; so fand man durch kinetische Betrachtungen über die chemische Vereinigung und Dissoziation miteinander reagierender Stoffe das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Von diesen beiden Wegen kann der erste in allen Fällen eingeschlagen werden und wird stets nach freilich meistens sehr mühevoller Arbeit zu gewissen Resultaten führen. Für die Wertschätzung eines so gewonnenen Naturgesetzes wird in erster Linie seine Anwendbarkeit massgebend sein, und die Bewunderung, die man ihm zollt, wird umso grösser sein, je zahlreicher und verschiedenartiger die Naturerscheinungen sind, über die das Gesetz Belehrung liefert. Darum bieten unstreitig das glänzendste Beispiel eines empirisch erschlossenen Naturgesetzes die Lehrsätze der Thermodynamik, die auf jeden Vorgang, den wir in der Natur sich abspielen sehen, anwendbar sind und daher bei der wissenschaftlichen Untersuchung jeder einzelnen Naturerscheinung Beachtung verlangen. Freilich wird auf der anderen Seite das Verständnis eines derartig umfassenden Naturgesetzes umso schwieriger und bedarf seine Handhabung umso längerer Uebung, je allgemeiner es ist, und gerade in dem erwähnten Falle sind die Schwierigkeiten der richtigen und vollständigen Anwendung auf eine einzelne Naturerscheinung häufig so gross, dass die glückliche Uebertragung der allgemeinen Prinzipien auf einen speziellen Fall einen unzweifelhaften wissenschaftlichen Erfolg bedeutet, obwohl das so gewonnene Ergebnis

als Ausnutzung eines allgemeineren Satzes prinzipiell natürlich Neues nicht bietet.

So grosse Bedeutung diese rein induktive Forschungsmethode für den Fortschritt der Naturwissenschaft zu allen Zeiten besessen hat und besitzen wird, so sind wir doch unzweifelhaft tiefer in das Wesen der betrachteten Erscheinungen eingedrungen, wenn wir auf dem zweiten Wege, nämlich auf Grund eingehender Vorstellungen und ihrer konsequenten Durchführung zu einem neuen Naturgesetze gelangen, und dieser muss daher als der verlockendste erscheinen. Mit sicherem Erfolge werden wir ihn offenbar nur bei glücklicher Wahl der Vorstellungen, die wir der theoretischen Betrachtung zu Grunde legen, betreten können. Nun liegt es aber häufig in der Natur der Sache, dass wir diese fundamentalen Vorstellungen keiner direkten Prüfung durch das Experiment unterwerfen können, um über ihren Wert oder Unwert zu entscheiden, und der mit ihnen vorschnell operierende Forscher schwebt fortwährend in der Gefahr, durch das Irrlicht unglücklich gewählter Grundannahmen auf Abwege geführt zu werden.

Derartige einer direkten Prüfung durch das Experiment mehr oder weniger unzugängliche Vorstellungen wie die Annahme eines das Weltall erfüllenden Lichtäthers, der als von unwägbarer Masse sich unserer gänzlich an die Materie gebundenen Sinneswahrnehmung entzieht, oder die Vermutung, dass alle Stoffe aus nicht weiter teilbaren, zwar endlichen, aber äusserst kleinen Massenteilchen bestehen, die eben wegen ihrer Kleinheit für die direkte Sinneswahrnehmung unfassbar sind, nennt man Hypothesen; ihre Einführung ist, wie oben erwähnt, notwendig geworden, um zu einer tieferen Erkenntnis der Naturerscheinungen zu gelangen, welche zur Entdeckung neuer Gesetzmässigkeiten führt. Letztere werden dem Experimente zugänglich und der Erfolg beweist zwar durchaus nicht die Richtigkeit, wohl aber die Brauchbarkeit der Hypothese, während ein Misserfolg neben ihrer Unzweckmässigkeit auch die Unrichtigkeit der Vorstellungen, von denen wir ausgingen, überzeugend dartut.

Es ist die Hypothese demgemäss ein sehr wichtiges Hilfsmittel der Wissenschaft; keineswegs ist sie Selbstzweck (wenigstens nicht für den der exakten Naturwissenschaft Beflissenen), sondern sie muss den Beweis ihrer Existenzberechtigung dadurch beibringen, dass sie als Brücke bekannte Erfahrungstatsachen miteinander verbindet oder zu neuen uns gelangen lässt. Der Nutzen einer guten Hypothese besteht also wesentlich darin, unsere Kenntnis der Naturerscheinungen zu vertiefen und zu erweitern, d. h. dasselbe wie ein empirisches Naturgesetz zu leisten. Dass der menschliche Geist sich dem Ausbau der Hypothesen zu allen Zeiten, wenn auch in verschiedenem Grade, mit besonderer Vorliebe zuwandte, ist wohl auf den Umstand zurückzuführen, dass die Genugtuung, welche die Erkenntnis eines neuen Naturgesetzes der Empfindung bereitet, grösser ist, wenn es deduktiv aus allgemeinen Gesichtspunkten, als wenn es induktiv an der Hand mühsamer Erfahrung erschlossen wird.

Wir können also zusammenfassend sagen, dass neben der experimentellen Arbeit, nämlich der unmittelbaren Wahrnehmung und der messenden Verfolgung der Naturerscheinungen, die spekulative Tätigkeit des Forschers wesentlich auf die Auffindung möglichst allgemeiner Gesetze und möglichst brauchbarer Hypothesen gerichtet sein muss. Die Möglichkeit, solche spekulativ gefundenen Theoreme in Worte oder Formeln zu fassen, bringt einerseits den Vorteil, dass an der weiteren Prüfung auch andere, nicht nur der Entdecker, teilnehmen können; anderseits kann der Sachkundige nach Kenntnisnahme eines wirklich neuen und brauchbaren allgemeinen Theorems jederzeit eine Fülle von Einzelerscheinungen vorhersehen. „Wer das Gesetz der Phänomene kennt, gewinnt dadurch nicht nur Kenntnisse, er gewinnt auch die Macht, bei geeigneter Gelegenheit in den Lauf der Natur einzugreifen und sie nach seinem Willen und zu seinem Nutzen weiter arbeiten zu lassen. Er gewinnt die Einsicht in den zukünftigen Verlauf dieser selben Phänomene. Er gewinnt in Wahrheit Fähigkeiten, wie sie abergläubische Zeiten einst bei Propheten und Magiern suchten." (Helmholtz, Goethe-Rede 1892.)

Wir sind nun zur Zeit im Besitze einiger Erfahrungssätze und Hypothesen, die von weitgehendster Anwendbarkeit zwar für jeden Zweig der Naturforschung sind und demgemäss einer didaktischen Behandlung jedes einzelnen vorangestellt zu werden verdienen, aber ganz besondere Berücksichtigung bei Darlegung des gegenwärtigen Standes der theoretischen Chemie erheischen. Ist doch der Satz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes erst bei der chemischen Forschung zu klarem Bewusstsein gekommen. Der Satz von der Unzerstörbarkeit der Energie hat einen besonderen Zweig der Chemie, die Thermochemie, ins Leben gerufen und die Fruchtbarkeit des Satzes von der Verwandelbarkeit der Wärme (zweiter Hauptsatz der Wärmetheorie) in äussere Arbeit hat sich vielleicht nirgends glänzender gezeigt als in seiner Anwendung auf chemische Vorgänge. Die Atom- und Molekularhypothese schliesslich scheint gerade für die Auffassung des Wesens der chemischen Verbindungen unentbehrlich zu sein.

Maasssystem. Wie schon betont, muss es das stete Bemühen des Naturforschers sein, seine Wahrnehmungen auf eine zahlenmässig angebbare Form zu bringen, d. h. neben der qualitativen Seite der Erscheinungswelt die quantitative zu ergründen. Eine Beschreibung eines Phänomens ist häufig unverständlich oder irreführend, die Wiederholung der Beobachtung durch andere äusserst erschwert, wenn über die Grössenordnung der beobachteten Wirkungen Angaben fehlen. Ebenso scheint für die didaktische Behandlung der Naturerscheinungen ein steter Hinweis auf die quantitativen Verhältnisse unerlässlich.

Die Festsetzung der Maasseinheiten erfolgt zunächst ganz willkürlich, und so hat man sich über die Fundamentaleinheiten der Länge, der Masse, der Zeit und der Temperatur nach mehr oder minder

zufälligen praktischen oder historischen Rücksichten geeinigt. In ähnlicher Weise könnte man für andere Grössen, die wir mit dem Fortschritte unserer Naturerkenntnis in immer wachsender Zahl kennen und messen gelernt haben, neue Einheiten willkürlich festsetzen, wie denn solche Einheiten auch noch in grosser Zahl im Gebrauch sind; es sei nur an die Ausdrücke: Druck von *a* Atmosphären, Leuchtkraft von *b* Normalkerzen, Maschine von *c* Pferdekraft, Verbrennungswert von *d* Kalorien u. s. w. erinnert.

Es bedeutete daher einen entscheidenden Fortschritt, als Gauss (1832) und Weber (1852) zunächst an dem Beispiele magnetischer und elektrischer Grössen zeigten, wie diese Willkür, wenn auch nicht völlig aufzuheben, so doch ausserordentlich einzuschränken ist. Der Weg, den diese Forscher einschlugen, bestand in der Benutzung von Naturgesetzen zur Festsetzung neuer Maasseinheiten.

Anstatt z. B. die Intensitäten galvanischer Ströme auf irgend eine Weise miteinander zu vergleichen und sich demgemäss auf ihre relative Messung zu beschränken, benutzten sie die elektrodynamische Wechselwirkung verschiedener Ströme aufeinander, um die Stromstärke auf die oben erwähnten Fundamentaleinheiten zurückzuführen, und definierten so die Stromstärke 1 im absoluten Maasse als diejenige, bei der zwei in derselben Achse befindliche Stromstücke von je 1 cm Länge im grossen Abstande L die Kraft $\frac{1}{L^2}$ im mechanischen Maasse ausüben. Die Einheit des Widerstandes ergibt sich dann sofort als diejenige, in welcher der so definierte Strom 1 in der Zeiteinheit eine der Arbeitseinheit äquivalente Wärmeeinheit entwickelt, und die elektromotorische Kraft wird mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes definiert als die Spannung an den Enden eines Leiters, der den Widerstand 1 besitzt und von dem Strome 1 durchflossen wird [1]).

Keineswegs ist diese Methode, die neuen Maasseinheiten auf die vorhandenen zurückzuführen und somit die relative Vergleichung neuartiger Grössen durch ihre Zurückführung auf andersartige, deren Maasseinheiten gegeben sind, zu ersetzen, ganz frei von Willkür; im obigen Falle kann man der Definierung der Stromeinheit natürlich ebensogut eine andere Form oder Lage der Stromteile zu Grunde legen und man kann, was ebenfalls bereits Gauss und Weber betonten, anstatt der elektrodynamischen Erscheinungen die elektrostatischen Fernewirkungen freier Elektrizität zur Aufstellung eines elektrischen Maasssystems benutzen. Aber offenbar wird die Willkür durch das Prinzip von Gauss und Weber ganz ungeheuer eingeschränkt. Wichtiger aber ist noch, dass zahlreiche Naturgesetze durch die Einführung des absoluten Maasssystems infolge des Wegfallens der Proportionalitätsfaktoren eine ungemein einfache Form annehmen, und dass daher das absolute Maasssystem der Physiker den Sachkundigen wie ein gutes Theorem zum Inhaber einer Fülle von Detailkenntnissen

[1]) Näheres siehe F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik, Anhang.

macht, indem es über zahlreiche Einzelheiten der Messkunde auf den verschiedenartigsten Gebieten Kenntnis und Aufklärung gibt.

Uebrigens ist man keineswegs an die Wahl der vier oben erwähnten, bisher allgemein benutzten Fundamentaleinheiten gebunden; mit Hilfe des Newtonschen Gravitationsgesetzes liesse sich die Masse durch Länge und Zeit ausdrücken (Maxwell), mit Hilfe der Gasgleichung $p \cdot v = R \cdot T$ könnte man, indem man $R = 1$ setzte, die Temperatur als Energiegrösse im mechanischen Maasse ausdrücken. Aus mehreren Gründen würden solche Festsetzungen, wenigstens zur Zeit, unzweckmässig sein, und man tut daher gegenwärtig wohl gut daran, auf die Entdeckung neuer brauchbarerer Naturgesetze zu warten, um die Zahl der Fundamentaleinheiten weiter zu verringern. Natürlich wird man die letzteren so wählen, dass sie mit grösstmöglichster Genauigkeit direkt zu messen sind; dies gilt von Länge, Masse, Zeit, Temperatur in hohem Maasse, nicht aber z. B. von der Energie, die aus diesem Grunde als Fundamentaleinheit nicht in Betracht kommen konnte.

Unzerstörbarkeit des Stoffes. Zahllose Versuche haben gelehrt, dass weder bei physikalischen Veränderungen eines Stoffes (wie z. B. durch Druck, Temperatur, Magnetisierung etc.) noch bei chemischen Umsetzungen desselben eine Veränderung seiner Masse (gemessen z. B. durch die Anziehung der Erde) stattfindet (Lavoisier). Für die Richtigkeit des Satzes sprechen die zahllosen chemischen Analysen und Synthesen; trotz der mächtigen chemischen Prozesse, die auf der Sonne vor sich gehen, wirkt ihre Anziehung auf die Planeten unverändert fort — ein ausserordentlich scharfer Beweis dafür, dass bei diesen Prozessen die Gesamtmasse der Sonne ungeändert bleibt.

Die Frage, ob das Gewicht eines Reaktionsproduktes gleich der Summe der Gewichtsmengen der reagierenden Körper ist, wurde neuerdings einer sehr genauen Prüfung von H. Landolt unterzogen (Ber. d. d. chem. Ges. [1893] **26.** 1820; Zeitschr. f. phys. Chem. [1893] **12.** 1). Es ergab sich, dass in den untersuchten Fällen die Gewichtsänderungen, die mit der chemischen Reaktion verknüpft sind, höchstens einige Milliontel, wahrscheinlich jedoch viel weniger, betrugen, in keinem Falle aber sicher nachweisbar waren.

Verwandelbarkeit des Stoffes. Die Eigenschaften eines Stoffes ändern sich mit den äusseren Umständen, unter denen wir ihn untersuchen, doch entspricht im allgemeinen einer kleinen Aenderung der äusseren Bedingungen, insbesondere des Druckes und der Temperatur, auch nur eine kleine Aenderung der physikalischen Eigenschaften des Stoffes. Bringen wir hingegen verschiedene Stoffe, z. B. Zucker und Wasser, Schwefel und Eisen u. s. w., zusammen, so geht häufig auch unter konstant erhaltenen äusseren Bedingungen eine tief gehende Veränderung der Eigenschaften der Stoffe vor sich, die zur Bildung von im Vergleich zu den ursprünglichen in vieler Hinsicht ganz verschiedenen Stoffen führt. Es vermag also dieselbe Materie unter gleichen äusseren Bedingungen ganz verschiedene äussere Eigenschaften anzunehmen, die Materie ist ineinander verwandelbar.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen aber ist die Verwandelbarkeit der Materie an gewisse Bedingungen geknüpft. Das Gesetz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes liefert die erste Beschränkung,

nämlich, dass es sich jedenfalls nur um Ueberführbarkeit gleicher Gewichtsmengen von Stoffen verschiedener Eigenschaften handeln kann; die weitere nach dieser Richtung hin aufgespeicherte Erfahrung — das Resultat vieler mühevollen Arbeiten des chemischen Laboratoriums, von den Versuchen, welche die Alchimisten anstellten, um unedle Metalle in Gold zu verwandeln, bis zu den bewunderungswürdigen Synthesen unserer heutigen Organiker — brachte die weitere Erkenntnis, dass im allgemeinen selbst gleiche Gewichtsteile stofflich verschiedener Materie ineinander nicht überführbar sind.

Einfache und zusammengesetzte Stoffe. Unzählige Versuche, welche darauf hinzielten, einerseits zusammengesetzte Stoffe in einfachere zu zerlegen — chemische Analyse —, anderseits durch Zusammenbringen verschiedener Stoffe einen neuen zu erzeugen — chemische Synthese —, haben zu der Ueberzeugung geführt, dass man bei der Zerlegung der in der Natur vorkommenden Stoffe stets zu einer Anzahl weiter nicht zerlegbarer, der sogenannten Grundstoffe oder Elemente, gelangt, deren man bisher etwa 70 hat isolieren können. An diesen Grundstoffen scheiterte bis jetzt jeder Versuch einer weiteren Zerlegung; aus diesen Grundstoffen aber lassen sich durch geeignete Operationen die uns bekannten Stoffe sämtlich synthetisch herstellen. Ineinander überführbar sind demgemäss nur diejenigen Stoffe, welche die gleichen Elemente und zwar von jedem einzelnen die gleiche Gewichtsmenge enthalten.

Unzerstörbarkeit der Energie. (Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.) Viele fruchtlose Bemühungen, ein Perpetuum mobile, d. h. eine Maschine zu erfinden, die fortwährend und ins Unbegrenzte von sich aus äussere Arbeit zu leisten vermag, haben schliesslich zu der Ueberzeugung geführt, dass eine solche unmöglich und der Gedanke, welcher der Konstruktion einer solchen zu Grunde liegt, im Widerspruche mit einem Naturgesetze sei. Dies Naturgesetz lässt sich in folgender Weise formulieren: Unterwirft man ein beliebiges System einem Kreisprozesse, d. h. lässt man irgendwelche Veränderungen mit demselben vor sich gehen, um es schliesslich wieder auf den Anfangszustand zurückzuführen, so ist die während des Kreisprozesses vom Systeme geleistete äussere Arbeit A proportional der hiebei aufgenommenen Wärmemenge W, d. h. es ist

$$A = JW; \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(a)}$$

der Proportionalitätsfaktor J, das mechanische Wärmeäquivalent, ist unabhängig von der Natur des betrachteten Systems, und sein numerischer Wert variiert nur mit dem Maasssystem, nach welchem wir Wärmemenge und äussere Arbeit messen.

Wird irgend ein System einer beliebigen Aenderung unterworfen, so werden im allgemeinen folgende Energieänderungen damit verbunden sein: 1. es wird eine gewisse Wärmemenge aufgenommen oder abgegeben werden; 2. es wird von dem System eine gewisse äussere

Arbeit geleistet oder ihm zugeführt werden; 3. der gesamte Energieinhalt des Systems wird ab- oder zunehmen. Ganz allgemein muss bei jedem Vorgang die Abnahme der gesamten Energie U (also die an die Umgebung abgegebene Energie) gleich der vom System geleisteten äusseren Arbeit A vermindert um die aufgenommene Wärmemenge Q sein, d. h. es besteht die Beziehung

$$U = A - Q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

Natürlich müssen in dieser Gleichung alle Grössen nach der gleichen Energieeinheit gemessen, also z. B. Wärmemengen in Arbeitsmaass ausgedrückt werden.

Jede der drei Grössen kann natürlich auch negativ werden, Q, wenn bei der Veränderung Wärmeentwicklung, U, wenn eine Zunahme des Energieinhalts, und A, wenn eine Zufuhr von äusserer Arbeit erfolgt. Wenn das betrachtete System aus reaktionsfähigen Stoffen und seine Veränderung in einem chemischen Umsatze besteht, so bedeutet $-Q$ die Reaktionswärme, U die Aenderung des Energieinhalts der Stoffe, welche durch den Umsatz hervorgebracht wird, und A die bei der Reaktion geleistete äussere Arbeit, welche in der Ueberwindung des äusseren Druckes besteht und demgemäss nach Obigem positiv ist, wenn mit der Reaktion eine Volumvermehrung, negativ, wenn mit der Reaktion eine Volumverminderung des Systems verbunden ist. Wenn, wie häufig der Fall, die äussere Arbeit verschwindend ist, so wird U einfach gleich der während der Reaktion entwickelten Wärmemenge.

Bringen wir ein System, nachdem es irgendwelche Aenderungen erlitten hat, wieder auf seinen Anfangszustand, so ist nach Gleichung (a) die vom System geleistete Arbeit gleich der zugeführten Wärmemenge; also muss nach Gleichung (b) U gleich Null werden, d. h. das System besitzt denselben Energieinhalt wie vor der Veränderung; letzterer ist also durch den jeweiligen Zustand des Systems völlig bestimmt.

Es muss daher auch U als eindeutige Funktion der den Zustand des Systems charakterisierenden Variablen sich darstellen, dU also auf die Form eines vollständigen Differentials sich bringen lassen. Handelt es sich z. B. nur um Leistung äusserer Arbeit gegen einen äusseren Druck, so ist im allgemeinen der Zustand eines Systems durch Temperatur T und Volumen v eindeutig bestimmt, und wir dürfen setzen

$$dU = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

Die Gleichung (b) ist, wie erwähnt, auf jeden Vorgang anwendbar; denn sie ist der unmittelbare analytische Ausdruck des Gesetzes von der Erhaltung der Energie. Eine Aenderung des Energieinhalts eines Systems kann auf die mannigfachste Weise erfolgen, teils durch blosse Temperaturänderung, teils durch isotherme Zustandsänderungen, teils durch beides zugleich. Im ersten Falle wird die Aenderung der Energie durch das Produkt von Wärmekapazität des Systems und Temperaturänderung, im zweiten durch eine gewisse Energiegrösse

(latente Wärme, Reaktionswärme u. dgl. + äusserer Arbeit) gemessen, deren Bestimmung meistens leicht und sicher erfolgt; der dritte Fall schliesslich lässt sich stets auf die beiden vorhergehenden zurückführen, wie folgende Ueberlegung zeigt.

Ein System erleide eine beliebige Umwandlung und gleichzeitig steige seine Temperatur von T auf $T+t$. Wir denken uns den Vorgang nun auf folgenden beiden Wegen geleitet: ein erstes Mal spiele sich der Vorgang bei konstanter Temperatur T ab, wobei die Energieänderung U_T betrage, und hierauf werde das System auf $T+t$ erwärmt, wozu es der Zufuhr von Kt Kalorien bedarf, wenn K die Wärmekapazität des Systems bedeutet, nachdem das System die Aenderung erlitten hat. Ein zweites Mal werde das System zunächst von T auf $T+t$ erwärmt, wozu es einer Wärmezufuhr von $K_0 t$ Kalorien bedarf, wenn K_0 die anfängliche Wärmekapazität bedeutet, und hierauf erst spiele sich der Vorgang ab, der nunmehr mit einer Energieänderung im Betrage von U_{T+t} verbunden ist. Die Erwärmung wird so geleitet, dass sie keine Leistung äusserer Arbeit verursacht: wenn es sich also z. B. um die Erwärmung einer Gasmasse handelt, so muss sie bei konstant erhaltenem Volumen erfolgen u. dgl. Auf beiden Wegen gelangen wir vom gleichen Anfangs- zum gleichen Endzustande; also müssen nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie auch die Energieänderungen in beiden Fällen die gleichen sein; im ersten Falle beträgt nun aber die Abnahme der Gesamtenergie $U_T - Kt$, im zweiten $U_{T+t} - K_0 t$; es muss also die Beziehung bestehen:

$$U_T - Kt = U_{T+t} - K_0 t$$

oder

$$K_0 - K = \frac{U_{T+t} - U_T}{t}.$$

Der rechts befindliche Ausdruck bedeutet nun aber die Zunahme der betrachteten Energieänderung pro Grad Temperatursteigerung, und diese Grösse, die für kleine Werte von t mit $\frac{dU}{dT}$ zu bezeichnen ist, muss nach obigem Satze gleich der Differenz der Wärmekapazitäten des Systems vor und nach der Veränderung sein. Betrachten wir z. B. den Vorgang des Gefrierens, so besagt obiger Satz, dass die hierbei entwickelte Wärme, die sogenannte Schmelzwärme, um so viel pro Grad Temperatursteigerung zunimmt, als die spezifische Wärme c_0 der geschmolzenen grösser ist wie diejenige c der festen Substanz.

Erwärmen wir eine homogene Substanz bei konstantem Druck um dT, so gebrauchen wir die Wärmezufuhr $c_p dT$, wenn c_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck bedeutet; wir können aber auch uns die Erwärmung so geleitet denken, dass wir zunächst bei konstantem Volum um dT erwärmen, wobei die Wärmezufuhr $c_v dT$ (c_v = Wärmekapazität bei konstantem Volum) nötig ist, und hierauf die Substanz um dv sich isotherm ausdehnen lassen, wobei wir die Wärmezufuhr $-\frac{\partial U}{\partial v} dv + p\,dv$ gebrauchen. Machen wir dv gleich der Wärmeausdehnung,

die der Erwärmung um dT bei konstantem Druck entspricht, so gelangen wir in beiden Fällen vom gleichen Anfangszustand zum gleichen Endzustand, und es müssen die Wärmezufuhren in beiden Fällen gleich sein

$$c_p dT = c_v dT + \left(p - \frac{\partial U}{\partial v}\right) dv$$

oder

$$c_p - c_v = \left(p - \frac{\partial U}{\partial v}\right) \frac{\partial v}{\partial T}.$$

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie hat, wie keine andere Entdeckung, eine neue Epoche der Naturforschung eingeleitet; es wurde zum ersten Male klar ausgesprochen von Julius Robert Mayer (1842), in seiner vollen Bedeutung aber erkannt und in konsequenter Durchführung auf die verschiedensten Erscheinungen angewendet zuerst von Hermann v. Helmholtz in seiner Schrift „Ueber die Erhaltung der Kraft" (1847)[1]). Die erste quantitative Bestätigung erfuhr es durch die grundlegenden Versuche von Joule (1850) über die Verwandlung von Arbeit in Wärme, welche zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents führten.

Die Beteiligung der oben erwähnten Forscher an dem gemeinsamen Werk charakterisiert Mach (Prinzipien der Wärmetheorie, Leipzig 1896, S. 268) treffend: „Das Bedürfnis nach dem Prinzip hat Mayer am stärksten zum Ausdruck gebracht, und er hat auch dessen Anwendbarkeit auf alle Gebiete dargelegt. Helmholtz verdankt man die vollständige kritische Durcharbeitung im einzelnen und die Anknüpfung an die vorhandenen Ergebnisse. Joule endlich hat die neue Methode und Denkweise in musterhafter Weise in das Gebiet des messenden Experimentes eingeführt."

Maasse der Energie. Da wir gerade mit Energiegrössen viel zu operieren haben werden, so dürften einige besondere Bemerkungen über die hier zu benutzenden Maasse am Platze sein. Zunächst liefert das absolute Maasssystem als Einheit der Arbeit diejenige, die geleistet wird, wenn der Angriffspunkt der Kraft eins um einen Zentimeter verschoben wird. Die Kraft eins, genannt Dyne, ist nun aber im obigen System diejenige, die der Masse 1 g nach einer Sekunde die Geschwindigkeit eins $\left(1 \frac{cm}{sec}\right.$, genannt Cel nach celeritas$\left.\right)$ erteilt, sie ist übrigens nahe gleich dem Gewicht eines Milligramms $\left(\right.$ genauer $\frac{1}{980{,}6}$ g unter mittleren Breitegraden$\left.\right)$. Die so bestimmte Arbeitseinheit heisst Erg (ἔργον) und sie ist natürlich gleich der lebendigen Kraft $\left(\frac{m}{2} v^2\right)$ von zwei Gramm, die eine Geschwindigkeit von 1 Cel besitzen.

Diese Arbeitseinheit ist nun häufig unbequem klein und es sind seit langem schon den jeweiligen Zwecken angepasste andere Energieeinheiten im Gebrauch. In der Technik verwendet man in der Regel das „Meterkilogramm", d. h. die Arbeit, die beim Heben eines Kilogramms um einen Meter geleistet wird, wobei also als Einheit der Länge

[1]) Ostwalds Klassiker Nr. 1. Leipzig 1889.

der Meter und als Einheit der Kraft das Gewicht eines Kilogramms dient. Da nun aber Arbeit auch geleistet wird, wenn eine Volumvermehrung gegen einen Druck erfolgt, oder eine Elektrizitätsmenge eine elektromotorische Gegenkraft überwindet u. s. w., so liegt als Einheit der Arbeit in solchen Fällen das Produkt von Druck- und Volumeneinheit oder von Elektrizitäts- und Spannungseinheit u. s. w. nahe. Hält man sich konsequent, wie bei wissenschaftlichen Rechnungen üblich, an das absolute cgs-System, so gelangt man natürlich stets zur gleichen Arbeitseinheit; wenn man es aber, wie auch wir aus Gründen der Anschaulichkeit es bisweilen tun werden, vorzieht, der jeweiligen konventionellen Maasse sich zu bedienen, so wird natürlich die Wahl der Arbeitseinheit in verschiedenen Fällen verschieden ausfallen.

Die Einheit der Wärme ist prinzipiell durch das Gesetz von der Erhaltung der Energie natürlich ohne weiteres als diejenige gegeben, welche der Arbeitseinheit äquivalent ist. Aber auch hier erspart man sich aus praktischen Rücksichten häufig die Umrechnung und benutzt eine besondere Wärmeeinheit, die mit den Messungsmethoden in enger Beziehung steht; als solche werden wir stets die Grammkalorie (cal.) verwenden, d. h. die Wärmemenge, die erforderlich ist, um die am Lufthermometer[1]) gemessene Temperatur eines Gramms Wasser um 1° zu steigern. Da aber die spezifische Wärme des Wassers mit der Temperatur nicht unbeträchtlich sich ändert, so bedarf es eines Zusatzes zu obiger Definition, nämlich der Angabe der Temperatur, bei welcher das Wasser erwärmt wird. Nun werden weitaus die meisten kalorimetrischen Messungen, insbesondere fast alle thermochemischen Untersuchungen, in der Weise angestellt, dass man die Temperatursteigerung misst, welche Wasser von Zimmertemperatur infolge der hinzugeführten Wärme erfährt, so dass es für unsere Zwecke am meisten sich empfiehlt, diejenige Wärmemenge als Einheit zu wählen, die einem Gramm Wasser von 15° hinzugeführt werden muss, um seine Temperatur um 1° Celsius zu erhöhen; zwischen 15 bis 20° kann übrigens die spezifische Wärme für viele Zwecke als unveränderlich angesehen werden.

Ausser der obigen Kalorie sind noch die sogenannte „mittlere Kalorie“ ($^1/_{100}$ der Wärmemenge, die erforderlich, um 1 g Wasser von 0 bis 100° zu erwärmen) und die „Nullpunktskalorie“ (Wärmemenge, die erforderlich, um 1 g Wasser von 0 bis 1° zu erwärmen) und obendrein eine Anzahl anderer Kalorien in Gebrauch, die sich auf zufällig gewählte Temperaturen beziehen[2]).

---

[1]) Wegen der Reduktion der Angaben eines aus Jenaer Glas gefertigten Quecksilberthermometers auf das Lufthermometer vgl. Wiebe, Zeitschr. f. analyt. Chem. **30.** 1; Chem. Centralbl. 1891, I 249; Zeitschrift für Instrumentenkunde **10.** 233, 435 (1890).

[2]) Leider herrscht hier noch ziemliche Verwirrung und es muss daher als unstatthaft bezeichnet werden, wenn man Zahlenwerte über das mechanische Wärmeäquivalent, über Schmelzwärme u. s. w. publiziert oder verwendet, ohne

Es scheint, als ob in neuester Zeit die Aenderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur mit befriedigender Genauigkeit festgestellt ist, um die Umrechnung der verschiedenen Kalorien ineinander vornehmen zu können, und da wir bei Verwertung der kalorimetrischen Messungen der verschiedensten Beobachter diese Reduktion öfters werden vollziehen müssen, so sind in der folgenden Tabelle die von einigen Forschern neuerdings erhaltenen Zahlenwerte der spezifischen Wärme des Wassers zusammengestellt, und zwar befinden sich in der ersten Kolumne die von Rowland[1]), welcher die Jouleschen Versuche über den Umsatz von Reibung in Wärme bei verschiedenen Temperaturen ausführte, in der zweiten die von Bartoli und Stracciati[2]) nach der Mischungsmethode erhaltenen, in der dritten die von Lüdin[3]) nach der gleichen Methode gewonnenen, in der vierten die von Callendar und Barnes[4]) mittels eines elektrischen Strömungskalorimeters gefundenen Zahlenwerte.

	I	II	III	IV
0°	—	1,0080	1,0051	1,0044
5°	1,0054	1,0046	1,0027	1,0027
10°	1,0019	1,0018	1,0010	1,0012
15°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
20°	0,9979	0,9994	0,9994	0,9990
25°	0,9972	0,9997	0,9993	0,9982
30°	0,9969	1,0000	0,9996	0,9977
35°	0,9981	—	1,0003	0,9973

Die Nullpunktskalorie ist also das 1,005fache der gewöhnlichen; der Wert der mittleren Kalorie wurde nach älteren Messungen von Dieterici[5]) zu 1,013 berechnet, während Lüdin beide Einheiten genau gleich findet.

Für das mechanische Wärmeäquivalent der gewöhnlichen Kalorie unter der Breite von 45° berechnet Pernet (l. c.) aus den Beobachtungen von Joule 42555, von Rowland 42547, von Miculescu 42637; wir wollen fortan mit dem Werte **42600** rechnen. Die Bedeutung dieser Zahl ist also die, dass, wenn man unter mittlerer Breite 1 g 42600 cm fallen und seine gesamte, so gewonnene lebendige Kraft sich in Wärme umsetzen lässt, diese dann ausreicht, um die Temperatur eines Gramms Wasser von 15° um 1° des Luftthermometers zu steigern.

gleichzeitig zu betonen, welche Kalorie der Beobachtungsmethode zufolge als Einheit zu Grunde liegt. Grössere Sorgsamkeit in diesem Punkt wäre der erste Schritt auf dem Wege, die Genauigkeit kalorimetrischer Messungen der bei optischen oder elektrischen seit langem erreichten zu nähern.

[1]) Mechanical Equivalent of Heat ect. Cambridge 1880.

[2]) Calore specifica dell' aqua. Catania 1892.

[3]) Dissertation Zürich 1895; vgl. besonders auch die kritische Zusammenstellung von J. Pernet, Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft Zürich **41.** Jubelband II, 1896.

[4]) Report Brit. Assoc. Dover 1899, S. 624; Zeitschrift für Instrumentenkunde **20.** 276 (1900).

[5]) Wied. Ann. **38.** 417 (1888).

Im absoluten Maasssystem beträgt also der Wert der gewöhnlichen Kalorie

$$42\,600 \,.\, 980{,}6 = 41\,777\,000$$

(980,6 = Erdbeschleunigung unter 45 °) oder 41,77 Millionen Erg.[1])

Bisweilen benutzt man auch anstatt der Grammkalorie die Kilogrammkalorie, die das 1000fache beträgt; das mechanische Aequivalent der letzteren beträgt 426 Meterkilogramm. Man unterscheidet die beiden auch als „kleine" und „grosse Kalorie"; wir werden im folgenden die erstere mit cal., die letztere mit Cal. bezeichnen.

Sehr häufig, besonders bei für den Chemiker wichtigen Rechnungen, wird man vor die Aufgabe gestellt, die bei der Wirkung eines Druckes über ein bestimmtes Volum geleistete Arbeit in Wärmemaass auszudrücken. Es möge also z. B. ein in einem Zylinder verschiebbarer Stempel vom Querschnitt = 1 qdcm, auf dem der Druck einer Atmosphäre lastet, um 1 dcm gehoben, somit der Atmosphärendruck über den Raum eines Liters überwunden werden. Diese Arbeitseinheit nennt man nach Analogie von „Meterkilogramm" passend eine „Literatmosphäre". Der Druck einer Atmosphäre pro Quadratzentimeter beträgt bekanntlich 1,0333 kg (= 76 . 13,596 g), also pro Quadratdezimeter 103,33 kg; die beim Heben des Stempels geleistete Arbeit ist also ebenso gross, als ob 103,33 kg um ein Dezimeter, oder 1 g um 1 033 300 cm gehoben wurden. Somit ist in kalorischem Maasse die gesuchte Arbeit

$$1 \text{ Literatmosphäre} = \frac{1\,033\,300}{42\,600} = 24{,}25 \text{ cal.}$$

Bewegungsgleichung eines materiellen Punktes. Einige kurze Bemerkungen hierüber seien eingeschaltet, teils als weitere Erläuterung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, teils weil wir späterhin uns mit Bewegungen materieller Punkte wiederholt werden beschäftigen müssen. Bewegt sich ein materieller Punkt von der Masse m in einer Richtung, etwa in derjenigen der x-Achse eines Koordinatensystems, unter dem Einfluss der Kraft X, und bedeutet t die Zeit, so lautet das Grundgesetz der Mechanik

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

(Masse mal Beschleunigung gleich wirkender Kraft.) Multiplizieren wir (1) mit der selbstverständlichen Gleichung

$$\frac{dx}{dt}\, dt = dx,$$

beachten ferner, dass

$$m \frac{dx}{dt} \frac{d^2x}{dt^2}\, dt = d\left[\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2\right]$$

ist, und setzen schliesslich für die Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ des Punktes v

[1]) Nach Griffiths (Physik. Zeitschr. 4. 176. 1902/03) beträgt der Wert 41,84 Mill.

ein, so wird

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) = X dx, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

in Worten: der Zuwachs des Massenpunktes an lebendiger Kraft ist in jedem Augenblick gleich der von der Kraft geleisteten Arbeit.

Bewegt sich der Massenpunkt in der Richtung s, die in dem betrachteten Zeitmoment mit den drei Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems die Winkel α, β, γ bilden möge, so ist

$$\cos\alpha = \frac{dx}{ds}, \quad \cos\beta = \frac{dy}{ds}, \quad \cos\gamma = \frac{dz}{ds}.$$

Wirken in der Richtung der drei Koordinatenachsen die Kräfte X, Y, Z, so beträgt die auf den Massenpunkt ausgeübte Kraft T

$$X\cos\alpha + Y\cos\beta + Z\cos\gamma,$$

und es wird demgemäss Gleichung (1) in diesem Falle

$$m\frac{d^2s}{dt^2} = X\frac{dx}{ds} + Y\frac{dy}{ds} + Z\frac{dz}{ds},$$

oder umgeformt ähnlich wie oben

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) = X\,dx + Y\,dy + Z\,dz,$$

worin jetzt die Geschwindigkeit

$$v = \frac{ds}{dt}$$

bedeutet. Haben wir ein System von beliebig viel Massenpunkten und schliessen wir äussere Kräfte aus, so wird die Arbeit ausschliesslich von den inneren Kräften, und wenn letztere ein Potential haben, d. h. der rechts stehende Ausdruck ein vollständiges Differential des sogenannten Potentials ist, lediglich auf Kosten der potentiellen Energie geleistet. Dann ist also die Zunahme an kinetischer Energie des Systems gleich der Abnahme an potentieller Energie, oder die Gesamtenergie des Systems bleibt konstant (Gesetz der Unzerstörbarkeit der Energie für mechanische Systeme).

Erfährt der Massenpunkt auf seiner Bahn eine Reibung, so bedarf Gleichung (1) einer Einschränkung. Die Reibung ist aufzufassen als eine der jeweiligen Bewegungsrichtung entgegenwirkende Kraft, und zwar kann man in vielen Fällen diese Gegenkraft der jeweiligen Geschwindigkeit v proportional setzen; somit wirkt auf den Massenpunkt anstatt der Kraft X nur diejenige $X - kv$, worin k die Gegenkraft für die Geschwindigkeit $v = 1$ bedeutet. Somit wird aus Gleichung (1)

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = X - kv \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

und entsprechend aus (2)

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) = (X - kv)\,dx. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Wenn X konstant ist, so muss offenbar v zunehmen, falls $X > kv$, und abnehmen im entgegengesetzten Falle; d. h. der Ausdruck $X - kv$ konvergiert in jedem Falle gegen Null und v nähert sich dementsprechend dem Grenzwert

$$v_0 = \frac{X}{k}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Nach einer gewissen (häufig unmessbar kleinen) Zeit ist die Geschwindigkeit gleich der wirkenden Kraft dividiert durch den Reibungswiderstand; im Falle der Bewegung mit (hinreichend grosser) Reibung ist also nicht, wie in der reinen Mechanik, die Beschleunigung, sondern die Geschwindigkeit der wirkenden Kraft proportional.

Schreiben wir (4) in der Form

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right)+kv\,dx=X\,dx,$$

so erkennen wir, dass die von den (inneren oder äusseren) Kräften des Systems geleistete Arbeit $X\,dx$ teils als lebendige Kraft, teils als Reibungsarbeit erscheint. Je mehr der erste Anteil gegen den letzteren zurücktritt, umso genauer gilt die bemerkenswert einfache Gleichung (5).

Schreiben wir (5) in der Form

$$kv_0=X,$$

multiplizieren mit dx und integrieren von 0 bis x, bezw. 0 bis t, so wird

$$\int kv_0\,dx=\int kv_0^2\,dt=\int X\,dx$$

oder

$$kv_0^2t=Xx \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Xx ist aber die Arbeit, die dem Massenpunkte während der Zeit t zugeführt wird; diese Reibungswärme ist also gleich dem Produkt von Widerstand mal Geschwindigkeitsquadrat mal Zeit. — Die Aehnlichkeit des Ohmschen Gesetzes mit Gleichung (5), des Jouleschen mit Gleichung (6) springt in die Augen.

Zur Berechnung der Zeit, nach der Gleichung (5) gilt, schreiben wir (3) in der Form

$$\frac{dv}{X-kv}=\frac{dt}{m}$$

und integrieren

$$-\frac{1}{k}ln\,(X-kv)=\frac{t}{m}+\text{konst.};$$

für $t=0$ ist

$$-\frac{1}{k}ln\,X=\text{konst.};$$

hieraus folgt leicht

$$v=\frac{X}{k}\left(1-e^{-\frac{k}{m}t}\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Der in der Klammer befindliche Ausdruck wächst in der Tat mit zunehmender Zeit schnell auf 1. d. h. Gleichung (7) geht in (5) über, und zwar geschieht dies umso schneller, je grösser die Reibung k und je kleiner die Masse m ist.

Verwandelbarkeit der Energie. (Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.) Während der Satz von der Erhaltung der Energie die Maassbeziehungen lieferte, welche bei der Verwandlung der verschiedenen Energieformen (äussere Arbeit, Wärme, innere Energie) ineinander notwendig gewahrt bleiben müssen, unterrichtet der sogenannte zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie uns über die Beschränkungen, denen die Umwandlungsfähigkeit der verschiedenen Energieformen unterliegt. Seine qualitative Seite lässt sich etwa in folgender Fassung aussprechen. Aeussere Arbeit, sowie kine-

tische Energie bewegter Massen lässt sich auf mannigfache Weise und vollständig ineinander überführen, wie auch in Wärme verwandeln (am einfachsten etwa in der Weise, dass wir die äussere Arbeit zur Bewegung von ponderabler Masse verwenden und diese durch Reibung, wie bei einem gebremsten Eisenbahnzuge, sich verzehren und in Wärme umsetzen lassen); umgekehrt ist aber die Rückverwandlung von Wärme in Arbeit nur bedingt möglich (Prinzip von Carnot und Clausius).

Der Gedankengang, durch welchen man zur Erörterung der Frage, inwieweit die verschiedenen Erscheinungsformen der Energie ineinander überführbar sind, und zu der Vermutung, dass hier ein einschränkendes Naturgesetz vorliegt, geführt wird, ist im wesentlichen folgender. So fruchtlos die Bemühungen zahlreicher Erfinder gewesen sind, eine Maschine zu konstruieren, die fortwährend Arbeit zu leisten im stande ist, ohne dass es irgend eines Aufwandes bedarf, um die Maschine im Gang zu erhalten, so glänzend war die Erkenntnis, welche den Misserfolg durch ein Naturgesetz erklärte; auf dem Boden, der durch die zerstörten Illusionen unglücklicher Erfinder reichlich gedüngt war, wuchs als ein Baum der Erkenntnis das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Energie, dessen goldene Früchte Mayer und Helmholtz pflückten. Allein auch in den Augen eines Erfinders, der von der Richtigkeit dieses Naturgesetzes vollkommen durchdrungen ist, wird dadurch keineswegs die Existenz einer Maschine für unmöglich erklärt, die äussere Arbeit nach Belieben und kostenfrei zu liefern im stande ist. Nach jenem Gesetze sind äussere Arbeit und Wärme einander äquivalent, beides sind Erscheinungsformen der Energie. Nun ist Energie in Gestalt von Wärme in Hülle und Fülle vorhanden, so dass es nur einer Vorrichtung bedarf, um die Energie der Umgebung auszunutzen, indem man sie in Gestalt äusserer Arbeit zum Treiben unserer Maschinen verwendet. Eine solche Vorrichtung würde z. B., eingesenkt in ein grosses Wasserreservoir, dessen ungeheuren Energiegehalt in nutzbare Arbeit umsetzen; sie würde z. B. die Dampfmaschinen unserer Ozeandampfer entbehrlich machen und die Schraube des Schiffs beliebig lange auf Kosten der unermesslichen Wärmekapazität des Meeres in Rotation erhalten. Eine solche Vorrichtung wäre auch in gewisser Hinsicht ein Perpetuum mobile, aber keines, welches dem ersten Hauptsatze widerstreitet, sondern ein Apparat, der vollkommen im Sinne dieses Satzes arbeitet, indem er Wärme der Umgebung entzieht und ihr äussere Arbeit dafür zurückerstattet, die sich nach ihrer Ausnutzung in der Regel (z. B. in obigem Falle infolge der Reibung von Schiff und Schiffsschraube) wieder in Wärme zurückverwandeln würde, um von neuem den Kreislauf anzutreten.

Leider scheint eine solche Vorrichtung, welche die Steinkohle als Energiequelle wertlos machen würde, eine Chimäre zu sein, gerade wie das Perpetuum mobile, das Arbeit aus nichts schaffen sollte, der Erfinder des achtzehnten Jahrhunderts; wenigstens machen viele Versuche

dies mehr als nur wahrscheinlich. Wir gelangen so, indem wir aus zahllosen fehlgeschlagenen Bemühungen das Fazit ziehen, also auf einem ganz analogen Wege, wie er zur Erkenntnis des ersten Hauptsatzes führte, zu dem Satze, dass eine Vorrichtung, welche die Wärme der Umgebung fortwährend in äussere Arbeit umzusetzen vermöchte, im Widerspruch mit einem Naturgesetze und daher eine Unmöglichkeit sei. Wird durch Anerkennung dieses Satzes der menschliche Erfindungsgeist um ein Problem ärmer, so gewinnt die Naturforschung dafür ein in seinen Anwendungen schier unerschöpfliches Prinzip.

Dieses Resultat, welches zunächst rein negierenden Charakters ist, kann nun mit Hilfe einiger Ueberlegungen und durch Hinzuziehung einiger Erfahrungstatsachen zur Ermittelung der quantitativen Sätze verwendet werden, welche die Verwandelbarkeit der Energie einschränken und die man unter dem Namen des „zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie" begreift. Die fundamentalen Ueberlegungen, welche zu diesem Wärmesatz führten, sind bereits mit grosser Klarheit von Carnot[1]), und zwar merkwürdigerweise früher (1824) angestellt, als der Satz von der Erhaltung der Energie präzisiert war; den zweiten Hauptsatz aber als ein allgemein gültiges und ungemein fruchtbares Naturgesetz zur Geltung gebracht und seine Forderungen in voller Exaktheit und Allgemeinheit mathematisch formuliert zu haben, das ist das unsterbliche Verdienst von Clausius[2]). Im folgenden sei eine kurze Ableitung der Fundamentalformeln des zweiten Wärmesatzes gegeben.

Suchen wir obigen Erfahrungssatz, dessen Anwendung doch zunächst wesentlich auf technischem Gebiete liegt, auf die Form eines allgemeinen physikalischen Prinzips zu bringen, so empfiehlt sich folgende Fassung:

I. Jeder Vorgang, der sich in einem beliebigen System von selbst, d. h. ohne Zufuhr von Energie in irgend einer Form abspielt, ist im stande, bei richtiger Ausnützung ein endliches Quantum äusserer Arbeit zu liefern.

Unter Vorgang verstehen wir jede Veränderung eines Systems, bei der letzteres aus einem Anfangszustand in einen davon verschiedenen Endzustand übergeht. Wenn Zufuhr fremder Energie nicht ausgeschlossen ist, so kann natürlich ein System beliebige Mengen Arbeit leisten, wie z. B. ein Elektromotor bei hinreichender Zufuhr elektrischer Energie eine wenigstens prinzipiell unerschöpfliche Quelle äusserer Arbeit darstellt.

Es fragt sich nun, welches die bestmögliche Ausnützung ist, d. h. wie wir einem gegebenen Vorgange das maximale Quantum

---

[1]) Reflexions sur la puissance motrice du feu. Paris 1824; deutsche Ausgabe: Ostwalds Klassiker Nr. 37, Leipzig 1892.

[2]) Die einzelnen Abhandlungen, die seit 1850 erschienen, hat Clausius zusammengestellt in dem Werke: Mechanische Wärmetheorie. Braunschweig 1876.

äusserer Arbeit entziehen können. Hierzu ist es offenbar erforderlich, dass erstens die Vorrichtung, mit der wir die äussere Arbeit gewinnen, technisch so vollkommen gewählt ist, dass sie mit bestem Nutzeffekt arbeitet, dass also Verluste an äusserer Arbeit durch sekundäre Fehler (wie Reibung oder reibungsähnliche Vorgänge, ferner Undichtigkeit eines in einem Zylinder gleitenden Kolbens bei Ausdehnung oder Kompression von Gasen oder Dämpfen, Isolationsfehler beim Arbeiten mit elektrischen Leitungen, Wärmeverluste bei kalorischen Maschinen u. s. w.) vermieden sind; zweitens aber muss die Veränderung des Systems so erfolgen, dass in jeder Phase des Vorganges Kraft und Gegenkraft fast gleich sind. Macht man die Gegenkraft kleiner, so geht dann der Prozess in der einen Richtung, macht man sie grösser, so geht er in der entgegengesetzten Richtung vor sich, und da alle Verluste vermieden sein sollen, so muss offenbar die gleiche Arbeit gewonnen, wenn der Vorgang in der einen Richtung sich abspielt, wie aufgewandt werden, um ihn rückgängig zu machen. Man sagt in solchen Fällen, dass der Vorgang sich umkehrbar oder reversibel vollzieht; wir werden alsbald Fälle kennen lernen, in denen man (wenigstens prinzipiell) tatsächlich diesem idealen Grenzzustande sich beliebig nähern kann. Wir nehmen nun an, dass dies allgemein möglich sei, und postulieren so den Satz:

II. Ein Vorgang liefert das Maximum an äusserer Arbeit, wenn er reversibel geleitet wird.

Wir erkennen leicht, dass I und II sich vollkommen mit dem Satze deckt, wonach eine Vorrichtung nicht möglich ist, die fortwährend äussere Arbeit auf Kosten der Wärme der Umgebung zu liefern im stande ist. Nach I müsste eine solche Vorrichtung, da ein Vorgang nur ein endliches Quantum äusserer Arbeit liefert, eine periodisch arbeitende Maschine sein, die nach einer gewissen Zeit zum Anfangspunkt wieder zurückkehrt; nach II kann eine solche Maschine nach einer Periode besten Falls (bei idealer Konstruktion) keine äussere Arbeit verbraucht, niemals aber solche geliefert haben, weil sie reversibel arbeiten muss, um Verluste zu vermeiden, dann aber auf dem Hinweg bei jeder Periode gerade ebensoviel Arbeit liefert, wie auf dem Rückweg verbraucht.

Beispiele von Vorgängen, die im Sinne von I von selbst sich abspielen, sind das Fallen eines Steines zur Erde, Vermischung zweier Gase oder mischbarer Flüssigkeiten, Diffusion und Auflösung fester Stoffe in einem Lösungsmittel und vor allem die unzähligen, von selbst verlaufenden, chemischen Prozesse. Die Aufgabe, in jedem einzelnen Falle die in maximo zu gewinnende äussere Arbeit zu berechnen, d. h. im Sinne von II Wege aufzufinden, um einen Vorgang reversibel leiten zu können, ist von höchster Wichtigkeit, und die Lösung derselben in gewissen speziellen Fällen hat zu den folgenreichsten Entdeckungen geführt.

Bringen wir Stoffe verschiedener Temperatur miteinander in Berührung, so findet ein Uebergang der Wärme von höherer zu niederer

Temperatur statt. Dieser Vorgang geht bekanntlich von selbst vor sich, denn wir brauchen keine Arbeit hinzuzuführen, damit der Prozess sich abspiele; aus Satz I folgt dann unmittelbar, dass einerseits bei diesem Wärmeaustausch äussere Arbeit gewonnen werden kann, dass andererseits es der Zufuhr äusserer Arbeit bedarf, um den Prozess rückgängig zu machen, d. h. Wärme von niederer auf höhere Temperatur zu bringen.

Clausius stellte letzteren Satz als besonderes Prinzip auf, „dass nämlich Wärme nicht von selbst, d. h. ohne Kompensation durch Zufuhr fremder Energie, von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen könne." Offenbar ist aber dies Prinzip nur ein Spezialfall eines viel allgemeineren Satzes.

Im folgenden wollen wir nun die obigen allgemeinen Erörterungen, um sie genauer präzisieren zu können, auf zwei besonders wichtige Fälle anwenden, nämlich erstens auf isotherm verlaufende Veränderungen, zweitens auf Vorgänge, die lediglich in einem Wärmetransport (Ausgleichung bestehender Temperaturdifferenzen) bestehen.

1. **Isothermer Vorgang.** Denken wir uns ein in einer beliebigen Veränderung befindliches System, das in allen seinen Punkten gleiche Temperatur besitzt, in ein grosses Bad von derselben Temperatur eingesenkt, und nehmen wir ferner an, dass seine Veränderungen sich langsam genug vollziehen, um etwaige entwickelte Wärme dem Bade abzugeben oder absorbierte ihm zu entnehmen, ohne dass es zur Bildung merklicher Temperaturdifferenzen kommt. Dann ist offenbar das betrachtete System nicht mehr abgeschlossen, denn es steht ja in Wärmeaustausch mit dem Wärmebade; betrachten wir aber System und Wärmebad als ein neues abgeschlossenes System, so sind unsere bisherigen Betrachtungen direkt auf diesen Fall anwendbar [1]). Ferner soll es möglich sein, den betrachteten Prozess reversibel zu leiten.

Letztere Bedingung ist wesentlich für unsere Betrachtungen; es ist übrigens die Aufgabe, einen gewissen Vorgang isotherm und reversibel verlaufen zu lassen, noch keineswegs in allen Fällen gelöst, in denen es an sich gut möglich erscheint. So kann man zwar sehr leicht die Ausdehnung eines Gases und die Verdampfung einer Flüssigkeit derartig leiten, am einfachsten mittels einer Kolben- und Stempelvorrichtung. Man kann ferner z. B. gewisse galvanische Elemente, wie das Daniellelement, isotherm und reversibel in der Weise arbeiten lassen, dass man sie mit einem gut konstruierten, d. h. mit maximalem Nutzeffekt funktionierenden elektromagnetischen Motor verbindet; arbeitet das Element, so dreht sich der Motor und vermag äussere Arbeit zu leisten; dreht man durch Zufuhr des gleichen Betrages äusserer

---

[1]) Streng genommen kühlt natürlich System + Wärmebad sich nach dem ersten Hauptsatz um so viel ab, als der geleisteten äusseren Arbeit entspricht; wenn aber die Kapazität des Wärmebades hinreichend gross ist, so bleiben die Temperaturänderungen verschwindend klein.

Arbeit aber den Motor, so wird das Element von einem galvanischen Strome in entgegengesetzter Richtung, wie vorher, durchflossen, welcher die chemischen Prozesse, die den Strom vorher lieferten, gerade wieder rückgängig macht. In anderen Fällen kennen wir jedoch noch keine derartigen Vorrichtungen; so war es z. B. bisher noch nicht möglich, die Verbrennung vieler organischer Verbindungen oder das Abklingen eines phosphoreszierenden Körpers isotherm und reversibel zu leiten.

Es sei nun A die äussere Arbeit, welche ein beliebiges System bei einer gewissen Veränderung zu leisten im Stande ist, und zwar erhalten mittels einer Vorrichtung, die isotherm und reversibel funktioniert. Nun denken wir uns eine zweite Vorrichtung, welche unter den gleichen Bedingungen, aber mit einem anderen Mechanismus arbeitet, wie die erste, und diese liefere uns bei der gleichen Veränderung des gleichen Systems die äussere Arbeit A', und zwar sei, um die Begriffe zu fixieren, $A > A'$. Dann können wir durch Kombination beider Vorrichtungen mit dem Systeme eine Maschine folgender Art erzeugen; mittels der ersten Vorrichtung lassen wir die Veränderung sich vollziehen, wobei wir die äussere Arbeit A gewinnen, und mittels der zweiten Vorrichtung machen wir die Veränderung wieder rückgängig, wobei wir die Arbeit A' aufwenden müssen. Hierauf befindet sich das System, nachdem es also einen umkehrbaren und isothermen Kreisprozess durchlaufen, wieder im ursprünglichen Zustande, und es kann diesen Kreisprozess beliebig oft durchlaufen, wobei es jedesmal die äussere Arbeit

$$A - A'$$

leistet. Diese Maschine würde also einen Apparat darstellen, welcher beliebige Quanta äusserer Arbeit auf Kosten des hinreichend gross gedachten Wärmebades zu liefern im stande wäre, eine Maschine also, deren Existenz wir oben in Abrede gestellt haben. Es kann also A von A' nicht verschieden sein, und wir schliessen so

$$A = A' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (c)$$

In Worten sagt diese Gleichung, von der wir ungemein vielfältigen Gebrauch machen werden:

III. Die äussere Arbeit, die man bei einer bestimmten Veränderung eines gegebenen Systems bei bester Ausnützung gewinnen kann, ist unabhängig von der Vorrichtung, mittels deren wir jene „maximale äussere Arbeit“ gewinnen, oder kürzer: die bei einem umkehrbaren isothermen Kreisprozess in Summa geleistete Arbeit ist gleich Null.

Während eines solchen Kreisprozesses werden im allgemeinen gewisse Wärmemengen vom System dem Wärmebade entnommen oder an dasselbe abgegeben werden; nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie muss die Summe dieser Wärmemengen ebenfalls gleich Null sein.

2. **Wärmetransport.** Die Berechnung des Arbeitsquantums, welches bei dem Uebergange einer Wärmemenge von höherer auf

niedere Temperatur gewonnen werden kann, ist von der grössten Wichtigkeit; wir können die Aufgabe zunächst ohne Mühe an einem einfachen Falle, nämlich einem mit einem idealen Gase ausgeführten Kreisprozesse, lösen, weil uns hier aus den Gasgesetzen die Energieverhältnisse wohl bekannt sind (siehe Buch I Kap. 1).

Es seien, z. B. in Gestalt zweier sehr grosser Wasserbecken von verschiedener Temperatur, zwei Wärmereservoire gegeben, denen wir Wärmemengen von verschiedener Temperatur zu entnehmen im stande sind. Zur Vereinfachung der Rechnung wählen wir die Temperaturen nur unendlich wenig verschieden, und zwar mögen sie (in absoluter Zählung) T und $T + dT$ betragen. Es wird sich darum handeln, eine Vorrichtung zu ersinnen, die reversibel, also mit maximalem Nutzeffekt, dem Wärmereservoir II bei $T + dT$ eine gewisse Wärmemenge entzieht, und sie bei T dem Wärmereservoir I wieder abgibt.

Hierzu ist nun passend eine in einem Zylinder, der mit verschiebbarem Stempel versehen ist, eingeschlossene beliebige Gewichtsmenge, z. B. eine g-Molekel eines idealen Gases (32 g Sauerstoff oder 28 g Stickstoff u. s. w.) zu verwenden. Wir bringen diesen Apparat mit I in Berührung, indem wir ihn etwa in ein grosses Wasserbecken, dessen Temperatur T sei, eintauchen, und komprimieren das Gas, dessen anfängliches Volum v_1 betrage, auf das kleinere Volum v_2. Hiebei wird von uns die Arbeit

$$A = RT\,ln\,\frac{v_1}{v_2}$$

geleistet, worin R die Gaskonstante

$$R = \frac{p_0 v_0}{273}$$

(p_0 und v_0 Druck und Volum der Gasmenge beim Schmelzpunkt des Eises) bedeutet, während die äquivalente Wärmemenge Q, die wir in gleichem Maasse wie A messen wollen,

$$Q = RT\,ln\,\frac{v_1}{v_2}$$

an das Reservoir I abgegeben wird. Nunmehr bringen wir den Zylinder mit Reservoir II in Berührung, so dass er sich auf $T + dT$ erwärmt; die hierbei aufgenommene Wärmemenge beträgt $K\,dT$, wo K die Wärmekapazität des Zylinders nebst Inhalt bedeuten soll. Während der Erwärmung soll das Volum v_2 konstant erhalten werden, so dass äussere Arbeit dabei nicht geleistet wird. Wenn wir sodann das Gas von v_2 sich auf v_1 ausdehnen lassen, so gewinnen wir die äussere Arbeit

$$A + dA = R\,(T + dT)\,ln\,\frac{v_1}{v_2}$$

und entziehen dem Wärmereservoir II die äquivalente Wärmemenge

$$Q + dQ = R\,(T + dT)\,ln\,\frac{v_1}{v_2}.$$

Bringen wir schliesslich unseren Apparat wieder mit I in Verbindung und lassen ihn bei konstant erhaltenem Volum v_1 sich auf T abkühlen, wobei er die Wärmemenge $K\,dT$ wieder abgibt, so ist nach diesem Kreisprozess alles wieder im früheren Zustande.

Nun ist in Summa einerseits die äussere Arbeit

$$dA = R\,dT\,ln\,\frac{v_1}{v_2}$$

vom Gase geleistet, gleichzeitig aber die Wärmemenge

$$Q + K\,dT$$

vom Reservoir II nach I transportiert, also von der Temperatur $T + dT$ auf T gesunken, während die Wärmemenge

$$dQ = dA$$

sich in nutzbare Arbeit hat umsetzen lassen. $K\,dT$ ist eine unendlich kleine Grösse, die wir, da sie neben Q als Summand steht, im Vergleich zu dem unendlich Mal grösseren Q vernachlässigen können.

Würde die Wärmekapazität von Zylinder und Inhalt gleich Null sein, so würde anstatt $Q + K\,dT$ nur die Wärmemenge Q von $T + dT$ auf T gebracht sein und diese Vorrichtung würde zwar mit noch grösserem, aber nur mit um einen unendlich kleinen Prozentsatz vergrössertem Nutzeffekt arbeiten. Ohne merklichen Fehler können wir also sagen, dass die Wärmemenge Q bei dem Kreisprozess von der Temperatur $T + dT$ auf T gesunken sei; vergleichen wir diese Grössen mit der gewonnenen Arbeit dA, so finden wir

$$dA = Q\,\frac{dT}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(d)}$$

d. h. von der Wärmemenge Q, die vom Wärmereservoir II nach I transportiert wurde, ist der Bruchteil $Q\,\frac{dT}{T}$ in äussere Arbeit umgesetzt worden.

Wir können nun leicht nachweisen, dass das mit obiger spezieller Vorrichtung gewonnene Resultat allgemein gültig ist. Angenommen, es sei ein anderer umkehrbarer Kreisprozess gefunden, bei welchem die Wärmemenge Q' von der Temperatur $T + dT$ auf T gebracht und das Arbeitsquantum dA' gewonnen werde. Dann könnten wir mit jenem den oben beschriebenen Kreisprozess so kombinieren, dass durch passende Wahl des Gasquantums ebenfalls die Wärmemenge Q' die gleiche Temperaturänderung erfährt. Lassen wir beide Systeme im entgegengesetzten Sinne den Kreisprozess durchlaufen, so wird die Temperatur der Wärmemenge Q', die im einen um dT gesunken ist, im anderen um dT gesteigert, so dass der Wärmeübergang wieder rückgängig gemacht worden ist; es kann also auch keine äussere Arbeit geleistet worden sein, weil wir sonst wieder eine Maschine konstruieren könnten, die beliebig viel Wärme in Arbeit umsetzte, d. h. es muss auch hier sein

$$dA' = Q'\,\frac{dT}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(d')}$$

IV. Besteht ein Vorgang lediglich in einem Wärmetransport, bei welchem die Wärmemenge Q aus einem Körper von der Temperatur $T+dT$ zu einem zweiten Körper von der Temperatur T übertragen wird, so vermag er die äussere Arbeit $Q\frac{dT}{T}$ zu liefern, gleichgültig, auf welche, wenn nur reversible, Weise diese Arbeit gewonnen wird.

Es gibt wenige Gesetze von solcher Fruchtbarkeit wie das in Gleichung (d) bezw. (d') enthaltene, welches den quantitativen Ausdruck für die Verwandelbarkeit von Wärme in äussere Arbeit darstellt und speziell auf chemische Vorgänge mit grossem Erfolge angewendet worden ist.

Es wird nützlich sein, noch einmal auf die Bedeutung der Grösse dA (bezw. dA') hinzuweisen. Man hüte sich vor der Auffassung, als ob in der vorstehend abgeleiteten Gleichung

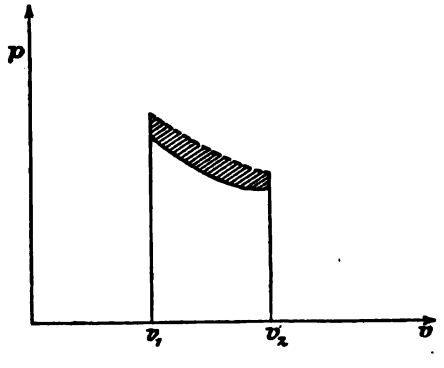
$$dA = Q\frac{dT}{T} \quad \text{oder} \quad \frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T}$$

dA etwa die Arbeitsleistung sei, welche einer Temperaturerhöhung des Systems um dT entspricht. Dies ist keineswegs der Fall, denn wir haben ja gerade den oben betrachteten Kreisprozess so geleitet, dass mit der Temperatursteigerung keine Arbeitsleistung verbunden ist. Es bezeichnet dA vielmehr die Arbeit, die mehr geleistet wird, wenn der gleiche Vorgang, der sich bei der Temperatur T im einen Sinne abgespielt hat, bei der Temperatur $T+dT$ rückgängig gemacht wird, $\frac{dA}{dT}$ ist also der Temperaturkoeffizient der Arbeitsfähigkeit des Vorganges. Wir würden für dA einen fehlerhaften Wert bekommen, wenn mit der Erwärmung oder Abkühlung um dT eine Leistung oder Zufuhr von Arbeit verbunden wäre und so das betrachtete System eine für unsere Betrachtungen sekundäre Aenderung seiner Arbeitsfähigkeit erführe.

Sehr instruktiv ist die von Clapeyron benutzte graphische Darstellung der bei einem Vorgange geleisteten Arbeit. Handelt es sich um Ausdehnung unter Druck, so ist die Arbeit $\int_{v_1}^{v_2} p\,dv$, d. h. in der beigezeichneten Figur das von den beiden Ordinaten, dem Abscissenstück $v_2 - v_1$ und der Kurve $p = f(v)$ begrenzte Flächenstück. Durch Temperatursteigerung geht diese Kurve über in

$$p = f(v) + \frac{\partial f(v)}{\partial T}\,dT$$

Fig. 1.



und wir erhalten so eine äusserst benachbarte Kurve (in der Figur gestrichelt gezeichnet). Dann stellt offenbar das schraffierte Flächenstück den Wert von dA dar. — Lässt sich in anderen Fällen die Arbeit durch $\int_{w_1}^{w_2} \Re\,dw$ darstellen, so wird man entsprechend $\Re$ als Ordinate, w als Abscisse wählen.

Mit Hilfe der Betrachtung geeigneter Kreisprozesse lassen sich alle bisherigen Resultate ableiten, die man der Thermodynamik verdankt; die in den

vier folgenden Abschnitten mitgeteilten Sätze enthalten demgemäss keineswegs irgend etwas prinzipiell Neues, sie sind lediglich eine andere Ausdrucksweise der in diesem Abschnitt entwickelten Beziehungen. Dies muss ausdrücklich betont werden, weil manche Autoren, welche Resultate, die mit Hilfe der Kreisprozesse bereits ganz sichergestellt waren, durch Anwendung des Entropieprinzipes oder Benutzung des thermodynamischen Potentials oder der freien Energie u. s. w. noch einmal ableiten, nicht nur bescheidentlich von einer „strengeren Begründung" sprechen, sondern auch bei anderen damit Glauben zu finden scheinen. Ein gewisser pädagogischer Wert mag in solchen „strengeren Beweisen" zuweilen stecken, meistens aber wird nicht mehr damit bewiesen, als dass der betreffende Autor die Arbeit seines Vorgängers mit Verständnis studiert hat — ein selbständiger wissenschaftlicher Wert dürfte derartigen Arbeiten aber doch nicht zuzuschreiben sein.

Welche Rechnungsmethode vorzuziehen ist, die anschauliche Betrachtung eines Kreisprozesses oder seine funktionentheoretische Abstraktion, ist also reine Geschmackssache; konstatiert werden muss aber, dass die Propheten ex eventu der Thermodynamik einstimmig die thermodynamischen Funktionen preisen, dass aber alle Forscher, denen es nicht sowohl darauf ankam, vorhandene Resultate mathematisch aufzupolieren, sondern neue mit möglichster Vorsicht sicherzustellen, sich der ursprünglichen Methode von Carnot und Clausius bedienten, offenbar weil die Betrachtung von (wenigstens prinzipiell) experimentell realisierbaren Kreisprozessen den meisten Schutz vor Rechnungs- oder Ueberlegungsfehlern gewährt.

Immerhin aber kann jedem, der sich mit Problemen der Wärmetheorie näher zu beschäftigen wünscht, ein eifriges Studium der thermodynamischen Funktionen angelegentlich empfohlen werden; besonders sei auf die durch grosse Klarheit ausgezeichnete Darstellung von M. Planck (Thermodynamik, Leipzig 1897) aufmerksam gemacht.

Zusammenfassung beider Hauptsätze. Die im vorstehenden Abschnitt entwickelten Sätze lassen sich kurz folgendermassen aussprechen:

1. Jeder Naturvorgang ist bei möglichst vorteilhafter Ausnützung im stande, ein ganz bestimmtes Quantum äusserer Arbeit zu leisten, und durch Aufwand des gleichen Quantums zugeführter Arbeit ist es prinzipiell möglich, den Vorgang wieder rückgängig zu machen; unter „Vorgang" verstehen wir jede Veränderung eines beliebigen Systems, die sich ohne Zufuhr äusserer Arbeit zu vollziehen vermag.

2. Spielt sich speziell der Vorgang isotherm ab, so hängt die maximale Arbeit A nur vom Anfangs- und vom Endzustande des Systems ab und ist vom Wege, auf dem das System vom Anfangs- in den Endzustand übergeht, unabhängig.

3. Besteht der Vorgang in einem Temperaturausgleich, infolgedessen eine Wärmemenge Q von der absoluten Temperatur $T+dT$ auf T sinkt, so vermag dieser Vorgang, unabhängig von der besonderen Natur des Systems, in maximo die Arbeit

$$dA = Q\frac{dT}{T}$$

zu leisten, wobei A und Q natürlich in gleichem Energiemass (z. B. cal.) zu messen sind.

Nun gibt der erste Hauptsatz die Beziehung (S. 8)

$$U = A - Q.$$

Eliminieren wir Q aus den letzten beiden Gleichungen, so wird

$$dA = (A - U)\frac{dT}{T}$$

oder

$$A - U = T\frac{dA}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (e)$$

Darin ist also A die maximale Arbeit, die ein isotherm verlaufender Vorgang (vgl. Gleichung (c) S. 20) bei der absoluten Temperatur T zu leisten vermag, U die gleichzeitige Abnahme der gesamten Energie des Systems, $A - U$, die oben mit Q bezeichnete Grösse, die Wärmemenge, die bei dem Vorgange der Umgebung entzogen wird und die man passend nach einem alten Sprachgebrauch als die latente Wärme des Vorganges bezeichnen kann.

Es ist also nach Gleichung (e) der Ueberschuss der maximalen Arbeit eines isotherm sich abspielenden Prozesses über die gleichzeitige Abnahme der Gesamtenergie, oder die latente Wärme des Prozesses gleich dem mit der absoluten Temperatur multiplizierten Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit (der „Arbeitsfähigkeit").

Dieser Satz ist wohl die anschaulichste Fassung des zweiten Wärmesatzes, weil er nur Begriffe enthält, die eine unmittelbare physikalische Bedeutung besitzen; denn die Aenderung der Gesamtenergie ist stets einfach und sicher zu messen, indem wir den Vorgang in einem Kalorimeter ohne Leistung äusserer Arbeit sich abspielen lassen. Schwieriger ist bisweilen die maximale Arbeit zu ermitteln, weil zu ihrer Bestimmung der Vorgang reversibel geleitet werden muss; aber da in vielen Fällen auch diese Grösse (z. B. mittels des Wattschen Indikators oder des Siemensschen Dynamometers) einer direkten Messung zugänglich ist, so wird man kaum erhebliche Schwierigkeiten finden, sich ihre Bedeutung in neuen Fällen klar zu machen. Insbesondere empfiehlt sich die obige Fassung für die Anwendung auf chemische und elektrochemische Reaktionen.

Beachten wir ferner, dass in der Nebeneinanderstellung von A und U liegt, dass beide Grössen[1]) vom Wege unabhängig und daher durch Anfangs- und Endzustand eindeutig bestimmt sind, dass ferner $A - U$ die latente Wärme des Vorganges bedeutet, so können wir Gleichung (e) als die Zusammenfassung beider Hauptsätze ansehen.

Falls die Arbeit, die bei dem betrachteten Vorgange geleistet wird, lediglich in der Zurückdrängung eines äusseren Druckes infolge einer Volumzunahme des Systems besteht, so können wir A auf die Form bringen

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv,$$

indem wir mit v_1 das anfängliche, mit v_2 das schliessliche Volum bezeichnen. Häufig bleibt nun der treibende Druck während der Volumzunahme konstant (Verdampfung, Schmelzung, Dissoziation fester Stoffe u. s. w.), und es wird dann

[1]) U ist es dem ersten Wärmesatz zufolge (S. 8).

$$A = (v_2 - v_1)p; \quad dA = (v_2 - v_1)\,dp$$

und somit

$$A - U = Q = (v_2 - v_1)\,T\frac{dp}{dT},$$

worin Q die Wärmemenge bedeutet, die während der isothermen Volumänderung $v_2 - v_1$ vom System absorbiert wird.

Wenn während der Ausdehnung p sich ändert (Verdampfen einer Lösung, Ausdehnung eines Gases oder einer Flüssigkeit u. s. w.), so können wir p während einer sehr kleinen Volumzunahme $v_2 - v_1 = dv$ als konstant ansehen, und erhalten aus der letzten Gleichung

$$dQ = T\frac{dp}{dT}\,dv;$$

hiebei ist aber zu beachten, dass dp die Druckzunahme bei konstantem Volumen, dQ hingegen die Wärmeabsorption bedeutet, wenn bei konstanter Temperatur das Volumen des Systems um dv (unter Arbeitsleistung) wächst. Man pflegt dies durch die Schreibweisen

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \text{ oder } \frac{\partial Q}{\partial v} = T\frac{\partial p}{\partial T}$$

zu verdeutlichen.

Analytische Formulierung der maximalen Arbeit. Die grösste Schwierigkeit, die in der Anwendung der Fundamentalgleichung (e) liegt, besteht in der Bildung eines analytischen Ausdrucks der maximalen Arbeit; denn es muss diese Grösse (den seltenen Fall ausgenommen, das wir A wie auch $\frac{dA}{dT}$ direkt experimentell ermitteln) eindeutig durch geeignete den Anfangs- und Endzustand charakterisierende Werte bestimmt und unter Berücksichtigung der Forderung, dass während der Temperatursteigerung dT keine äussere Arbeit geleistet wird, nach der Temperatur differenziert werden.

Für die Wahl der Variabeln, die bei gegebener Temperatur den Anfangs- und Endzustand des Systems bestimmen, deren Zahl sich übrigens in der Mehrzahl der Fälle auf eine einzige reduziert, ist folgende Bemerkung wichtig. Als Arbeitsgrösse können wir A immer in ein Produkt wie Zugkraft $\times$ Weg, Druck $\times$ Volum, thermodynamisches Potential $\times$ Substanzmenge, elektrisches Potential $\times$ Elektrizitätsmenge u. dgl. zerlegen, von dessen beiden Faktoren der erste im allgemeinen eine Temperaturfunktion ist, der zweite aber von ihr unabhängig gemacht werden kann; letzterer wird also neben der Temperatur als unabhängige Variable zu wählen sein, wenn wir den Ausdruck von A bilden.

Diese Bemerkung möge etwas näher erläutert werden. Es sei A_0 der den Anfangszustand, F der den Endzustand charakterisierende Ausdruck, so dass

$$A = F - A_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

wird. Wählen wir F und A_0 äusserst wenig voneinander verschieden, so geht A in ein Differential dA über. Gelingt es, eine Variable zu finden, deren Aenderungen dA proportional sind, so können wir setzen

$$dA = \mathfrak{R}\,dw \text{ [} T \text{ konstant]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

worin der Proportionalitätsfaktor $\mathfrak{R}$ also gleich der (partiellen) Derivierten von A

nach $\mathfrak{w}$ ist, und A selber ist, wenn wir $\mathfrak{K}$ als Funktion von $\mathfrak{w}$ kennen, durch eine Integration vom Anfangs- bis zum Endzustand zu ermitteln

$$A = \int_{\mathfrak{w}_2}^{\mathfrak{w}_1} \mathfrak{K}\, d\mathfrak{w}.$$

Der einfachste Fall ist der, dass eine Kraft X in einem Punkte angreift; verschiebt sich der Angriffspunkt um das Wegelement dx, so ist

$$dA = X dx,$$

d. h. es sind für sehr kleine Aenderungen die Variationen von A und x einander proportional. Die Zerlegung Gleichung (2) scheint nun aber allgemein möglich und man kann daher passend nach Analogie des obigen einfachsten Falles $\mathfrak{K}$ als „Kraft" und $d\mathfrak{w}$ als „Weginkrement" bezeichnen.

Bietet das betrachtete System mehrere Wege zur Arbeitsleistung, so wird

$$dA = \mathfrak{K}_1 d\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{K}_2 d\mathfrak{w}_2 + \ldots \; [T \text{ konstant}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und die (partiellen) Derivierten von A nach $\mathfrak{w}_1, \mathfrak{w}_2 \ldots$ sind $\mathfrak{K}_1, \mathfrak{K}_2 \ldots$ So ist also die Derivierte von A nach dem Volumen der Druck, nach der von einem galvanischen Element gelieferten Elektrizitätsmenge die elektromotorische Kraft des Systems u. s. w. Allgemein ist also $\frac{\partial A}{\partial \mathfrak{w}}$ die Kraft, mit der das System eine bestimmte Zustandsveränderung erleidet; da es sich nun fast ausschliesslich um Zustandsveränderungen mit starker Reibung handelt, so ist in Analogie zu Gleichung (5) S. 14 die Geschwindigkeit der betreffenden Veränderung gleich dem Quotienten Kraft durch Reibung. Weil letztere im höchsten Maasse von der Natur des betreffenden Systems abhängt, so lehrt die Thermodynamik hierüber gar nichts.

Die Ermittlung von $\frac{dA}{dT}$, dem Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit, ist nunmehr einfach. Nachdem durch Integration der Wert von

$$A = F - A_0$$

festgestellt ist, haben wir A nach T partiell zu differenzieren; da bei Konstanz der Werte von $\mathfrak{w}$ nach Gleichung (3) keine äussere Arbeit geleistet wird, so ist der S. 23 angegebenen Bedingung, dass die Temperatursteigerung keine Leistung äusserer Arbeit bedingt, eo ipso genügt.

Lassen wir nun wiederum dadurch, dass wir F und A_0 wenig voneinander verschieden wählen, A sehr klein werden, so wird die maximale Arbeit

$$\mathfrak{K}_1 d\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{K}_2 d\mathfrak{w}_2 + \ldots,$$

worin die Grössen $d\mathfrak{w}$ kleine, aber bestimmte Aenderungen bedeuten. Wenden wir auf den so definierten, von unendlich kleinen Aenderungen begleiteten Vorgang die Fundamentalgleichung (e)

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

an, so wird

$$\mathfrak{K}_1 d\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{K}_2 d\mathfrak{w}_2 + \ldots - dU = T\left(\frac{\partial \mathfrak{K}_1}{\partial T} d\mathfrak{w}_1 + \frac{\partial \mathfrak{K}_2}{\partial T} d\mathfrak{w}_2 + \ldots\right)$$

oder umgeformt

$$\Sigma\left(\mathfrak{K} - T\frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial T}\right) d\mathfrak{w} = dU,$$

worin also dU die durch die Werte von $d\mathfrak{w}$ festgelegte Aenderung der Gesamtenergie bedeutet. Von dieser Gleichung ist die S. 26 gefundene ein spezieller Fall ($\mathfrak{K} = p$, $\mathfrak{w} = v$).

Zwischen den Werten $\mathfrak{K}$ besteht eine Beziehung, die wir für den Fall zweier Formen äusserer Arbeit (zweier „Wege der Kraft") entwickeln wollen; es sei also

$$dA = \mathfrak{K}_1 d\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{K}_2 d\mathfrak{w}_2 \; [T \text{ konstant}].$$

Da es sich in dieser Gleichung um ein vollständiges Differential handelt (A ist ja vom Wege unabhängig), so muss

$$\frac{\partial^2 A}{\partial w_1 \partial w_2} = \frac{\partial^2 A}{\partial w_2 \partial w_1}$$

sein, d. h. es ist

$$\frac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial w_2} = \frac{\partial \mathfrak{A}_2}{\partial w_1},$$

eine Gleichung übrigens, die in ihren Anwendungen sich mit Gleichung (c) S. 20 deckt. Die Verallgemeinerung für mehr als zwei Variable liegt auf der Hand, hat aber bisher noch kaum Anwendung gefunden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Voraussetzung der Reversibilität in allen den Gleichungen [wie z. B. Gleichung (3)] implicite enthalten ist, welche die äussere Arbeit eindeutig durch Variable ausdrücken und die Zeit nicht enthalten.

Freie Energie. Da die Grösse A denjenigen Teil der mit dem betreffenden Vorgange verbundenen Energieänderung angibt, der unbeschränkt in äussere Arbeit, lebendige Kraft etc., a fortiori also auch in Wärme, mit einem Worte in jeder Beziehung frei verwandelbar ist, so hat Helmholtz[1]) dafür den Namen „Aenderung der freien Energie" und für $A - U$, d. h. die Differenz der Aenderungen von freier und gesamter Energie, entsprechend „Aenderung der gebundenen Energie" vorgeschlagen.

Physikalische Bedeutung besitzen natürlich nur die Aenderungen der Gesamt- oder solche der freien Energie. Der absolute Betrag dieser Grössen ist uns unbekannt und bietet insofern kein Interesse, weil er aller Wahrscheinlichkeit nach unwesentlich für den Verlauf der uns umgebenden Erscheinungen ist. Aehnlich sprechen wir nur von relativen Bewegungen der uns umgebenden Körper, weil uns ihre absoluten Geschwindigkeiten unbekannt und auch für jene gleichgültig sind, wenigstens soviel wir bis jetzt wissen. Bezeichnen wir also mit $\mathfrak{U}$ den absoluten Betrag der Gesamtenergie und mit $\mathfrak{A}$ denjenigen der freien Energie, so messen wir wohl (z. B. kalorimetrisch) durch

$$U = \mathfrak{U}_2 - \mathfrak{U}_1$$

die Aenderung der Gesamtenergie und (z. B. mittels des Wattschen Indikators) durch

$$A = \mathfrak{A}_2 - \mathfrak{A}_1$$

diejenige der freien Energie, aber die Absolutwerte von $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{A}$ entgehen uns. Zählen wir U und A von einem geeigneten Anfangspunkt an, so können wir auch schlechthin von der „gesamten" oder „freien" Energie sprechen, und unsere Fundamentalgleichung (e) lautet dann in Worten: Die Differenz der freien und der gesamten Energie (welche Differenz auch als gebundene Energie bezeichnet wird) ist gleich der absoluten Temperatur mal dem Temperaturkoeffizienten der freien Energie.

---

[1]) Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 2. Febr. 1882; Ges. Abh. II S. 958; vgl. jedoch auch Massieu, Journ. de phys. **6**. 216 (1877) und W. Gibbs, Transact. Connecticut. Acad. III 1875/78; deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892.

Nach dem ersten Hauptsatze bleibt in einem gegen Zufuhr oder Abgabe von Energie abgeschlossenen System die Gesamtenergie unter allen Umständen konstant, und nach dem zweiten würde es in einem auf konstanter Temperatur erhaltenen System die freie Energie ebenfalls tun, wenn alle Ereignisse in dem System sich reversibel vollzögen; in Wirklichkeit aber nimmt sie stets ab, da dieser ideale Grenzfall sich niemals streng realisieren lässt, vielmehr durch Reibung und ähnliche Vorgänge stets ein Uebergang von freier Energie in gebundene verursacht wird.

Clausius führte als eine für viele Zwecke brauchbare Funktion die Entropie ein

$$\mathfrak{S} = \frac{\mathfrak{U} - \mathfrak{A}}{T},$$

d. h. die durch die absolute Temperatur dividierte Differenz von Gesamt- und freier Energie, die besonders bei Betrachtung adiabatisch (ohne Abgabe oder Aufnahme von Wärme) verlaufender Vorgänge sehr nützlich ist; von dieser Funktion zeigte Clausius, dass sie bei allen irreversiblen Prozessen, die sich in einem gegen Energieaustausch abgeschlossenen Systeme abspielen, stets zunimmt, so dass man mit Benutzung dieser Funktion den zweiten Hauptsatz als das Prinzip von der Vermehrung der Entropie bezeichnen kann. Keineswegs ist übrigens diese Fassung des zweiten Hauptsatzes allgemeiner als die des Prinzipes der Abnahme der freien Energie; das erste Prinzip ist eben direkt nur auf Systeme von konstantem Energiegehalt, das letztere nur auf solche von konstant erhaltener Temperatur anwendbar, aber da aus beiden speziellen Prinzipien sich die Unmöglichkeit der S. 16 beschriebenen Arbeitsmaschine allgemein ableiten lässt, so kann anderseits jedes der speziellen Prinzipien auch schlechthin als allgemeinster Ausdruck des zweiten Wärmesatzes bezeichnet werden.

Die Kombination von

$$\mathfrak{S} = \frac{\mathfrak{U} - \mathfrak{A}}{T} \quad \text{und} \quad \mathfrak{U} - \mathfrak{A} = -T\frac{d\mathfrak{A}}{dT}$$

liefert übrigens

$$\mathfrak{S} = -\frac{d\mathfrak{A}}{dT},$$

d. h. die Entropie ist der negative Temperaturkoeffizient der freien Energie. — Wir werden späterhin ausschliesslich lieber mit dem anschaulichen Begriff der maximalen Arbeit (freien Energie) anstatt mit ihrem negativen Temperaturkoeffizienten, der Entropie, operieren; auch ist, wie besonders Helmholtz (a. a. O.) betont hat, die Benutzung der Integralfunktion (freien Energie) deshalb prinzipiell derjenigen ihrer Derivierten (Entropie) vorzuziehen, weil sich $\mathfrak{U}$ aus Gleichung (e) und $\mathfrak{S}$ aus vorstehender Gleichung leicht durch $\mathfrak{A}$ ausdrücken lassen.

Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen. Schliesslich sei noch bemerkt, dass aus den oben aufgestellten Fundamentalprinzipien sich eine einfache Bedingung dafür ergibt, ob ein System im Gleichgewicht sich befindet oder nicht. Wir bemerkten oben, dass bei jeder reversiblen Aenderung Kraft und Gegenkraft genau gleich sind, dass also, wenn die eine ein wenig die andere übersteigt, eine Veränderung in dem einen oder anderen Sinne sich vollzieht. Daraus folgt:

In jeder Phase einer beliebigen reversiblen Veränderung befindet sich ein System im Gleichgewicht, und damit ein System im Gleichgewicht sich befindet, genügt es, wenn die

Bedingungen so gewählt werden, dass nur reversible Aenderungen möglich sind [1]).

Ein in einem Gefässe eingeschlossenes chemisch indifferentes Gasgemenge z. B. ist im Gleichgewicht, wenn es überall gleiche Temperatur und gleiche Zusammensetzung besitzt, weil andernfalls die irreversiblen Prozesse der Diffusion und Wärmeleitung sich abspielen würden. Ferner muss die Bedingung erfüllt sein, dass das einschliessende Gefäss nicht durch den Gasdruck zertrümmert wird, was ja ebenfalls einen irreversiblen Vorgang bedeuten würde u. s. w.

Da aber allgemein kein System im Gleichgewicht ist, in welchem Temperaturdifferenzen herrschen, so können wir uns auf die Betrachtung eines isothermen Systems, und da weder ein bestehendes Gleichgewicht zerstört, noch ein nicht bestehendes geschaffen werden kann, wenn wir ein gleich temperiertes System in ein Bad von gleicher Temperatur bringen, auch auf die Betrachtung isothermer Veränderungen beschränken. Dann sind aber nach S. 29 irreversible Prozesse ausgeschlossen, wenn alle Veränderungen mit einer Zunahme von A verbunden sind, d. h. wir finden:

Ein System ist bei konstant erhaltener Temperatur im Gleichgewicht, wenn die freie Energie ein Minimum ist.

Die analytische Bedingung lautet

$$\delta \mathfrak{A} = o \quad [T \text{ konstant}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Da die Entropie bei allen irreversiblen Vorgängen, die sich in einem gegen Wärmeaustausch mit der Umgebung abgeschlossenen Systeme abspielen, stets zunehmen muss (S. 29), so findet man als entsprechende Gleichgewichtsbedingung, dass in einem System von konstant erhaltenem Energiegehalt jede Veränderung mit einer Zunahme der Entropie $\mathfrak{S}$ verknüpft oder dass $\mathfrak{S}$ ein Maximum ist:

$$\delta \mathfrak{S} = o \quad [U \text{ konstant}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die beiden Gleichgewichtsbedingungen (1) und (2) sind aber identisch, denn ob das Gleichgewicht eines Systems nur durch Aenderung der Temperatur oder nur durch Zufuhr von Wärme gestört werden kann, läuft auf dasselbe hinaus.

Physikalisches Gemisch und chemische Verbindung. An die obigen Erfahrungssätze, welche in gleicher Weise das Fundament der Physik wie Chemie bilden, schliesst sich unmittelbar ein weiterer an, der uns bereits mehr in das Gebiet der Chemie hinüberführt. Es gelingt auf mannigfaltige Weise, verschiedene Elemente zu einem neuen homogenen, d. h. in allen seinen Punkten gleichartigen Stoffe zu vereinen, einem Stoffe also, der, auch mit dem schärfsten Mikroskope betrachtet, in allen seinen Punkten gleiche Eigenschaften besitzt. Die Erfahrung lehrt nun zunächst, dass die Eigenschaften zusammengesetzter Stoffe sich in allen Fällen mit der Zusammensetzung mehr oder weniger stark ändern, dass aber keineswegs jene durch die Zusammensetzung allein bestimmt sind. Knallgas, Wasserdampf, flüssiges Wasser

[1]) Verwandlung von potentieller in kinetische Energie ist in allen in der Natur vorkommenden Systemen, wo Reibung nie ganz fehlt, ein irreversibler Vorgang.

und Eis sind Stoffe gleicher Zusammensetzung, aber auch unter gleichen äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes verglichen sind ihre Eigenschaften durchaus verschiedene.

Das eingehendere Studium des Verhaltens zusammengesetzter Stoffe in seiner Abhängigkeit von der Zusammensetzung hat nun zu einer Unterscheidung derselben in zwei Kategorien geführt. Bei der Mischung zweier gasförmiger Elemente, z. B. des Wasserstoffs und Joddampfs, können wir je nach Umständen zwei voneinander ganz verschiedene, ebenfalls gasförmige Mischungen erhalten, die zwar beide physikalisch und chemisch in allen Punkten homogen sind, aber einen charakteristischen Unterschied darbieten. In der einen Mischung können wir ohne Mühe die Eigenschaften der einzelnen Elemente wieder erkennen, z. B. den Joddampf an seiner Farbe, den Wasserdampf an seiner grossen Diffusionsfähigkeit durch poröse Scheidewände; in der zweiten Mischung sind viele Eigenschaften der beiden Komponenten total verändert; so ist die Farbe des Joddampfes verschwunden und man sucht vergeblich nach der Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffs. Charakteristisch verschieden verhalten sich ferner beide Mischungen gegenüber der Kondensation zur Flüssigkeit oder zu festen Körpern; aus der ersten scheiden sich Stoffe von ganz anderer Zusammensetzung aus wie der übrigbleibende Dampf, indem durch Abkühlung oder genügende Kompression zunächst festes Jod von dem Gasgemische abgesondert wird; aus der zweiten erhalten wir im gleichen Falle eine homogene Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung wie der zurückbleibende Dampf.

Das erste der beiden gasförmigen Aggregate nennen wir physikalisches Gemisch, das zweite eine chemische Verbindung von Wasserstoff und Joddampf (Jodwasserstoff) und wir bringen damit zum Ausdruck, dass die Vermengung der beiden Gase im zweiten Falle eine viel innigere ist als im ersten.

Dieselbe Unterscheidung machen wir bei der Vereinigung verschiedener zusammengesetzter Stoffe untereinander oder mit Elementen; wir stossen hiebei häufig auf homogene Aggregate, die in unveränderter Zusammensetzung sich kondensieren, verdampfen, gefrieren, auskristallisieren und in vieler Hinsicht bezüglich ihrer Eigenschaften von denen der Komponenten total verschieden sind; wir werden dieselben, ohne zweifelhaft zu sein, als chemische Verbindungen ansprechen. Andere derartige Aggregate ändern bei der Kondensation, Verdampfung etc. ihre Zusammensetzung sehr leicht, die einzelnen Komponenten lassen sich mühelos und auf mannigfache Weise wieder zurückgewinnen, und im Gemenge erkennen wir viele Eigenschaften der Komponenten wieder, die ihnen gesondert zukamen. Diese Komplexe werden wir ebenfalls mit voller Sicherheit als blosse physikalische Gemische ansprechen.

Die Bildung chemischer Verbindungen ist ferner in der Regel mit viel beträchtlicheren Volum- und Energieänderungen verknüpft, wie die blosse Vereinigung zum physikalischen Gemische; die äussere Arbeit ferner, die wir aufwenden müssen, um die Komponenten des Gemenges wieder voneinander zu sondern, ist in der Regel dort viel grösser wie

hier. Es deutet dies alles darauf hin, dass die Vereinigung der Komponenten im ersten Falle eine ungleich innigere ist wie im zweiten.

Allein die Unterschiede zwischen physikalischem Gemisch und chemischer Verbindung sind doch nur graduelle und zwischen beiden finden wir in der Natur alle Abstufungen. So werden wir die Lösung eines Salzes in Wasser als ein physikalisches Gemisch anzusprechen geneigt sein, weil wir die Komponenten leicht voneinander trennen können; sowohl durch Verdampfung wie durch Ausfrieren können wir reines Wasser der Lösung entziehen und anderseits können wir ohne Mühe das gelöste Salz rein auskristallisieren lassen. Gleichwohl sind viele Eigenschaften des Salzes in ausgesprochener Weise durch den Vorgang der Auflösung verändert; sehr augenfällig geschieht dies z. B. bei der Auflösung des wasserfreien Kupfersulfats, eines weissen Körpers, welcher in Lösung eine intensive blaue Farbe annimmt. Diese und andere Erscheinungen deuten wieder mehr darauf hin, dass ein chemischer Prozess mit der Auflösung verbunden ist. Umgekehrt finden wir bei der Vereinigung verschiedener Stoffe zu einem neuen homogenen Komplex, der nach gewichtigen Gründen als chemische Verbindung aufzufassen ist, trotzdem gewisse Eigenschaften der Komponenten im Gemenge unverändert wieder. So ist z. B. nach der Vereinigung von Jod und Quecksilber zu Quecksilberjodid die Wärmekapazität des neu entstandenen Komplexes fast genau dieselbe wie vor der Vereinigung; es bleibt also die spezifische Wärme der beiden Elemente in der Verbindung ungeändert.

Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Zu einer viel schärferen Unterscheidung zwischen physikalischem Gemisch und chemischer Verbindung hat die quantitative Untersuchung der Anteile geführt, mit welchen die verschiedenen Elemente in jenen zugegen sind. Die Zusammensetzung eines physikalischen Gemisches können wir in weiten Grenzen variieren; diejenige aber einer chemischen Verbindung findet sich von konstanter Zusammensetzung, auf welchem Wege sie auch bereitet wird.

Für die Mengenverhältnisse, mit welchen die einzelnen Elemente in Verbindungen von konstanter Zusammensetzung enthalten sind, hat John Dalton (1808) ein ungemein einfaches und überraschendes Gesetz aufgefunden, welches man das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen nennt. Dasselbe besagt, dass man für jedes Element eine gewisse Zahl ermitteln kann, die wir als „Verbindungsgewicht“ bezeichnen wollen, und welche dafür massgebend ist, in welchem Mengenverhältniss das Element in die verschiedensten Verbindungen eingeht. Die Mengen der verschiedenen Elemente in der Verbindung stehen entweder direkt im Verhältnis der Verbindungsgewichte oder aber im Verhältnis einfacher Multipla derselben.

Dieser Satz bildet das Grundgesetz der chemischen Forschung; wie unzählige Analysen und insbesondere die auf die verschiedenste

Weise und mit denkbar grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen der Verbindungsgewichte von Elementen beweisen, gilt der Satz bei denjenigen Vereinigungen von Elementen, die ihrem ganzen Charakter nach als chemische Verbindungen sich darstellen, mit praktisch absoluter Genauigkeit.

Die Molekularhypothese. Obwohl es durchaus angängig erscheint, auf Grund obiger die Umsetzungen des Stoffes und der Energie betreffenden Erfahrungssätze ein chemisches Lehrgebäude zu errichten, in welches sich die Ergebnisse der Erfahrung übersichtlich einordnen lassen, so hat man zu diesen Erfahrungssätzen eine Hypothese über die Konstitution der stofflichen Aggregate zugezogen, welche, obwohl schon im Altertum aufgestellt, doch erst Anfang dieses Jahrhunderts von Dalton und Wollaston als eine zur tieferen und anschaulicheren Erfassung der chemischen Vorgänge nützliche erwiesen wurde und seitdem in der Entwicklung der Chemie und Physik das leitende Prinzip geblieben ist. Im Sinne dieser Hypothese erfüllt ein stoffliches Aggregat den von ihm eingenommenen Gesamtraum nicht kontinuierlich in allen seinen Punkten, sondern es setzt sich zusammen aus zwar sehr kleinen, aber endlichen Massenteilchen, die mehr oder weniger weit voneinander entfernt sind und die Moleküle des Stoffes genannt werden. Dass uns die Lücken zwischen den einzelnen Molekülen entgehen und ebensowenig wie diese selber unmittelbarer Erkenntnis zugänglich sind, der unbefangenen Sinneswahrnehmung vielmehr die Materie den Raum stetig zu erfüllen scheint, erklärt sich aus der Kleinheit der Moleküle und unserer bisherigen Unfähigkeit, so winzige Dimensionen erfassen zu können.

Ob die Molekularhypothese den tatsächlichen Verhältnissen gerecht wird oder nur unserer bisher zweifellos vorhandenen Unfähigkeit, von anderen Anschauungen ausgehend zu einer tieferen Erkenntnis der Naturerscheinungen zu gelangen, ihre Entstehung verdankt, ob vielleicht gerade der weitere Ausbau der Energielehre uns zu einer veränderten und mehr geklärten Auffassung der Materie führen wird, das zu erörtern ist hier weder der Ort, noch scheint die Zeit dazu gekommen zu sein. Tatsache ist, und dies ist zunächst das Wichtigste und allein Entscheidende, dass die Molekularhypothese ein Hilfsmittel jedes Zweiges der Naturforschung und insbesondere der Chemie darstellt, wie es mächtiger und vielseitiger noch nirgends anders von theoretischer Spekulation erbracht worden ist; daher sollen denn auch in der folgenden Darstellung der theoretischen Chemie die Anschauungen der Molekularhypothese ganz besondere Berücksichtigung erfahren und auch zuweilen in Fällen benutzt werden, wo man schliesslich ohne sie zwar ebensoweit kommen könnte, wo aber doch Hinzuziehung molekularer Vorstellungen im Interesse der Anschaulichkeit und Kürze des Ausdrucks geboten erscheint. Bis in unsere Tage hat der weitere Ausbau der Molekularhypothese so ungemein häufig unerwartet reiche Früchte positiver Bereicherung unseres Wissens getragen; wie sollte da

unser Streben nicht darauf gerichtet sein, unsere Vorstellungen über die Welt der Moleküle immer greifbarer zu gestalten und unser Auge gleichsam mit immer schärferen Mikroskopen zu ihrer Betrachtung zu bewaffnen?

Atom und Molekül. Der erste grosse Erfolg der Annahme einer diskreten Verteilung der Materie im Raume war die einfache und anschauliche Erklärung des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen, die seinem Entdecker Dalton gelang und durch welche jene Hypothese mit einem Schlage der modernen Naturwissenschaft als ein Phönix aus der Asche altgriechischer Philosophie erstand.

Die Bildung einer chemischen Verbindung aus ihren Elementen ist nämlich im Sinne der Molekularhypothese am einfachsten in der Weise aufzufassen, dass die kleinsten Teilchen der Elemente zu den Molekülen der Verbindung zusammentreten. Es müssen also die letzteren teilbar sein, und eine solche Teilung findet statt, wenn eine Verbindung in ihre Elemente zerfällt. Wir gelangen so zu der Annahme, dass auch ein Molekül den von ihm eingenommenen Raum nicht kontinuierlich erfüllt, sondern ein Aggregat diskret im Gesamtraum des Moleküls verteilter Massenteilchen darstellt. Diese Massenteilchen nennen wir „Atome"; die Atome, durch deren Zusammentritt das Molekül entstanden ist, werden gleichartig, wenn dieses einem Elemente, und verschiedenartig sein, wenn dieses einer chemischen Verbindung angehört. Nur im ersteren Falle kann es vorkommen, dass ein Molekül aus einem einzigen Atome besteht. Die Kraft, welche die Atome im Molekülverbande aneinander kettet, nennen wir die chemische Verwandtschaft oder Affinität der Atome; auf die Wirkung dieser Kraft haben wir in erster Linie den Umstand zurückzuführen, dass die Eigenschaften der Atome je nach dem Molekülverbande, dem sie angehören, so stark variieren, und dass die Eigenschaften der Verbindungen häufig so sehr verschieden sind von denen der freien Elemente.

Viele Erfahrungstatsachen sprechen für die an sich einleuchtende Annahme, dass die Atome eines und desselben Elementes gleich schwer sind, und dass die Moleküle einer einheitlichen chemischen Verbindung sämtlich gleiche Zusammensetzung besitzen. Dann muss offenbar das Gewichtsverhältnis, mit welchem die verschiedenen Elemente in eine chemische Verbindung eingegangen sind, gleichzeitig das Gewichtsverhältnis darstellen, mit welchem die einzelnen Elemente im Molekül der Verbindung enthalten sind; da nun immer eine bestimmte Anzahl Atome zum Molekül einer Verbindung zusammentritt, gleichgültig wie dieselbe entstanden ist, so muss auch ihre Zusammensetzung immer eine ganz bestimmte sein. Da ferner ein Molekül einer Verbindung von jeder Gattung Atome immer eine ganze und zwar meistens nicht grosse Zahl enthält, so müssen die Mengenverhältnisse, mit welchen die Elemente in die verschiedenen Verbindungen eingehen, entweder direkt im Verhältnis der Atomgewichte oder aber im Verhältnis einfacher Multipla derselben stehen. Diese Forderungen der Atomtheorie bestätigt die Erfahrung im vollsten

Maasse; der letztere Satz enthält das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen, bringt aber zugleich darin eine wesentliche Erweiterung jenes Erfahrungssatzes, dass er den rein empirisch ermittelten Verbindungsgewichten eine anschauliche Bedeutung erteilt. Im Sinne der Atomtheorie müssen die Verbindungsgewichte und die Atomgewichte offenbar im einfachen rationalen Verhältnisse stehen; letzteres lässt sich jedoch ohne neue Erfahrungstatsachen nicht frei von Willkür ermitteln und erst bei Besprechung der Atomgewichtsbestimmungen (Buch II) wird der Weg dargelegt werden, welcher zu den gegenwärtig als sicher (bis auf die Beobachtungsfehler, die den analytischen Bestimmungen der Verbindungsgewichte anhaften) angenommenen Werten der relativen Atomgewichte geführt hat.

Tabelle der Elemente. Da man von den stöchiometrischen Verbindungsverhältnissen nur zu den relativen, nicht zu den absoluten Atomgewichten gelangen kann, so handelt es sich um die Wahl einer Einheit derselben. Von Dalton wurde das Atomgewicht des Wasserstoffs als das kleinste unter allen Elementen hiezu gewählt; da aber gerade die genaue Feststellung der relativen Verbindungsgewichte bezüglich des Wasserstoffs experimentelle Schwierigkeiten bietet und ausserdem die meisten Verbindungsgewichte der Elemente aus Sauerstoffverbindungen bestimmt wurden, so legte Berzelius das Atomgewicht des Sauerstoffs zu Grunde, welches er gleich 100 setzte, um keine Atomgewichte kleiner als eins werden zu lassen. Neuerdings ist man aus mancherlei Gründen wieder zur Daltonschen Einheit zurückgekehrt; allein der Uebelstand, dass das Verhältnis, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser vereinigen, noch nicht mit hinreichender Genauigkeit (höchstens bis auf ein Promille) sich hat feststellen lassen, besteht nach wie vor, und es müsste nach jeder neuen Bestimmung dieses Verhältnisses eine Umrechnung sämtlicher Atomgewichte erfolgen. Wie unzweckmässig es ist, mit Atomgewichten zu operieren, die „Kurswert" besitzen, liegt auf der Hand. Dass gerade das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs einer scharfen Bestimmung so grosse Schwierigkeiten bietet, erklärt sich aus dem Umstande, dass dieses Gas so ungemein schwierig genügend rein sich erhalten und genügend genau sich wägen lässt.

Es ist daher von verschiedenen Seiten[1]) neuerdings ein vermittelnder Vorschlag gemacht worden, dessen allgemeine Annahme gegenwärtig wohl erfolgt ist. Das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs ist nahe 1 : 16; wenn man daher als Normale des Atomgewichts den Sauerstoff annimmt, dieses aber nicht gleich 1, sondern

$$O = 16{,}000$$

setzt, so wird das Atomgewicht des Wasserstoffs nicht genau, aber

[1]) Vgl. darüber Ostwald, Allg. Chem. I, 20, Leipzig 1891, und besonders den Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte (Ber. deutsch. chem. Ges. 1898, S. 2761).

sehr nahe gleich 1 und mit dem Vorteile der Daltonschen Einheit diejenige der Berzeliusschen Wahl vereinigt; man ist so der fatalen Notwendigkeit gänzlich überhoben, nach jeder genaueren Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers eine Aenderung der Atomgewichte aller übrigen Elemente vornehmen zu müssen.

In der folgenden Tabelle sind neben den Namen der alphabetisch geordneten Elemente ihre chemischen Zeichen und ihre Atomgewichte aufgeführt, wie sie von der Kommission (vgl. vorige Seite, Anm.) zusammengestellt wurden[1]).

Substanz	Symbol		Substanz	Symbol	
Aluminium	Al	27,1	Nickel	Ni	58,7
Antimon	Sb	120,2	Niobium	Nb	94
Argon	A	39,9	Osmium	Os	191
Arsen	As	75,0	Palladium	Pd	106,5
Barium	Ba	137,4	Phosphor	P	31,0
Beryllium	Be	9,1	Platin	Pt	194,8
Blei	Pb	206,9	Praseodym	Pr	140,5
Bor	B	11	Quecksilber	Hg	200,0
Brom	Br	79,96	Radium	Ra	225
Cäsium	Cs	133	Rhodium	Rh	103,0
Calcium	Ca	40,1	Rubidium	Rb	85,4
Cer	Ce	140	Ruthenium	Ru	101,7
Chlor	Cl	35,45	Samarium	Sm	150
Chrom	Cr	52,1	Sauerstoff	O	16,00
Eisen	Fe	55,9	Scandium	Sc	44,1
Erbium	Er	166	Schwefel	S	32,06
Fluor	F	19	Selen	Se	79,2
Gadolinium	Gd	156	Silber	Ag	107,93
Gallium	Ga	70	Silicium	Si	28,4
Germanium	Ge	72,5	Stickstoff	N	14,04
Gold	Au	197,2	Strontium	Sr	87,6
Helium	He	4	Tantal	Ta	183
Indium	In	114	Tellur	Te	127,6
Iridium	Ir	193,0	Terbium	Tb	160
Jod	J	126,85	Thallium	Tl	204,1
Kadmium	Cd	112,4	Thorium	Th	232,5
Kalium	K	39,15	Thulium	Tu	171
Kobalt	Co	59,0	Titan	Ti	48,1
Kohlenstoff	C	12,00	Uran	U	238,5
Krypton	Kr	81,8	Vanadium	V	51,2
Kupfer	Cu	63,6	Wasserstoff	H	1,008
Lanthan	La	138,9	Wismut	Bi	208,5
Lithium	Li	7,03	Wolfram	W	184,0
Magnesium	Mg	24,36	Xenon	X	128
Mangan	Mn	55,0	Ytterbium	Yb	173,0
Molybdän	Mo	96,0	Yttrium	Y	89,0
Natrium	Na	23,05	Zink	Zn	65,4
Neodym	Nd	143,6	Zinn	Sn	119,0
Neon	Ne	20	Zirkon	Zr	90,6

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1903, S. 8.

Klassifizierung der Naturvorgänge. Bekanntlich teilt man die Veränderungen in der Natur seit langem in physikalische und chemische ein; bei den ersteren spielt in der Regel die Zusammensetzung der Materie eine mehr sekundäre oder wenigstens untergeordnete Rolle, während bei den letzteren gerade auf die rein stofflichen Veränderungen das Hauptgewicht gelegt wird. Vom Standpunkte der Molekulartheorie erblickt man in den physikalischen Prozessen Vorgänge, bei denen die Moleküle als solche intakt bleiben, während die chemischen Prozesse die Zusammensetzung der Moleküle verändern. Dass diese Einteilung ihre tiefgehenden inneren Gründe hat, beweist am besten die äusserst weit getriebene Trennung der Physik und Chemie, sowohl was Forschung und Arbeitsmethode wie auch den Unterricht anbelangt, die um so auffallender ist, als beide Wissenschaften das im Grunde identische Ziel verfolgen, die komplizierten Erscheinungen der Aussenwelt auf möglichst einfache Vorgänge und Gesetze zurückzuführen. Dass aber eine Isolierung der beiden Wissenschaften gegeneinander auf die Dauer nicht erspriesslich sein kann, scheint gerade gegenwärtig, wo die Physiker und Chemiker das Grenzgebiet zwischen ihren Wissenschaften in eifriger gemeinsamer Arbeit bebauen, allgemeiner Anerkennung sich zu erfreuen.

Da nun aber die Sätze der Wärmetheorie auf alle Erscheinungen der Aussenwelt anwendbar zu sein beanspruchen, so liegt die Frage nahe, ob nicht die verschiedenen Vorgänge in der Natur nach ihren thermodynamischen Eigenschaften einfach zu klassifizieren seien. In der Tat erkennen wir sofort bei der Betrachtung unserer Fundamentalformel (S. 25)

$$A - U = T\frac{dA}{dT},$$

dass folgende Grenzfälle die Aufmerksamkeit auf sich ziehen.

1. $U = A$, die Aenderungen von Gesamt- und freier Energie sind gleich. Dann ist der Temperaturkoeffizient von A und demgemäss auch von U gleich Null, d. h. die Temperatur beeinflusst den betreffenden Vorgang nicht, wenigstens nicht in seinen thermodynamischen Eigenschaften. Ist umgekehrt letztere Bedingung erfüllt, so wird auch $A = U$. Ein solches Verhalten zeigen alle Systeme, in denen nur Gravitations-, elektrische oder magnetische Kräfte wirken, wie denn auch das Verhalten solcher Systeme durch eine von der Temperatur unabhängige Kraftfunktion (Potential) dargestellt werden kann. Ferner sind bei den meisten chemischen Prozessen wenigstens annähernd A und U einander gleich (Näheres im Buch IV, Kap. 5).

2. $U = 0$, demgemäss $A = T\frac{dA}{dT}$ oder A der absoluten Temperatur proportional. Die Ausdehnung idealer Gase und die Vermischung verdünnter Lösungen zeigen dies Verhalten, das den Einfluss der Temperatur am einfachsten hervortreten lässt (Gasthermometer).

3. Der dritte Grenzfall $A = 0$ würde

$$U = -T\frac{dA}{dT}$$

liefern, d. h. es kann dieser Fall nur in einem singulären Temperaturpunkt eintreten. Wohl aber kann in einem grösseren Temperaturintervall A klein im Vergleich zu U sein. Da dann der prozentische Temperaturkoeffizient von A gross sein muss, so folgt in diesem Falle ein sehr bedeutender Einfluss der Temperatur (Beispiele sind Verdampfung, Schmelzung, Dissoziation, kurz die eigentlich „physikochemischen" Vorgänge).

Fall 3 ist offenbar nicht so hervorragend einfach und rief auch keine so wichtigen Hypothesen ins Leben, wie Fall 1, der die Anziehungskräfte in die Wissenschaft einführte, und Fall 2, der für die Entwicklung der Molekulartheorie entscheidend war.

Der Fall $U = 0$ und $A = 0$ würde im thermodynamischen Sinne keine Veränderung bedeuten; da aber solche Veränderungen nicht nur tatsächlich existieren (Bewegung einer Masse senkrecht zur Erdschwere, Uebergang eines optischen Isomers in seinen optischen Antipoden u. dgl.), sondern sogar höchst wichtig sind, so erweist sich die Thermodynamik für eine Klassifizierung aller Naturvorgänge zu eng[1]), wenn sie auch offenbar hiefür wichtige Gesichtspunkte zu geben vermag.

Einteilungsprinzip. Nachdem wir in diesen einleitenden Abschnitten uns mit einigen allgemeineren Gesichtspunkten bekannt gemacht haben, mögen schliesslich noch wenige Worte über die Einteilung des auf den nachfolgenden Blättern zu behandelnden Stoffes vorausgeschickt werden. Es ist eine Gliederung in vier Bücher vorgenommen worden. In dem ersten werden wir uns mit den allgemeinen Eigenschaften der Stoffe beschäftigen, wobei wir uns fast ausschliesslich auf dem Boden experimentell allseitig sicher gestellter Tatsachen bewegen werden; die Energielehre wird sich hier als eine sehr nützliche Dienerin bewähren, indem sie uns nicht nur den Ueberblick über das Tatsachenmaterial erleichtert, sondern uns auch gleichzeitig häufig die unmittelbaren Ergebnisse der Beobachtungen erweitern und vertiefen hilft. Das zweite Buch ist wesentlich dem Ausbau der Molekularhypothese gewidmet und führt uns demgemäss bereits mehr als der erste, vorwiegend physikalische Teil in das Gebiet eigentlich chemischer Fragen hinein; speziell werden hier die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischem Verhalten zur Sprache kommen.

Betrachten wir bis dahin die zu behandelnden Systeme vorwiegend bezüglich ihrer stofflichen und energetischen Eigenschaften,

[1]) Dies rührt natürlich daher, dass überhaupt die beiden Wärmesätze (z. B. schon deswegen, weil sie bei zeitlichen Phänomenen gänzlich versagen) zur Naturerklärung ungenügend sind, im Gegensatz zur Molekulartheorie, wo eine solche prinzipielle Einschränkung bisher wenigstens nicht bewiesen werden konnte.

so werden wir darauf unser Hauptaugenmerk auf die Veränderungen richten, welche sie durch das Wirken chemischer Kräfte erfahren, und auf die Bedingungen, unter welchen jene Kräfte im Gleichgewichte sich befinden. Die beiden letzten Bücher sind demgemäss der Verwandtschaftslehre gewidmet, und entsprechend der zwiefachen Natur der chemischen Umsetzungen, welche einerseits die materiellen, anderseits die energetischen Eigenschaften verändern, werden wir im dritten Buche uns mit den Wandlungen der Materie, im vierten mit den Wandlungen der Energie beschäftigen.

Erstes Buch.

Die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe.

I. Kapitel.

Der gasförmige Aggregatzustand.

Allgemeine Eigenschaften der Gase. Die im gasförmigen Aggregatzustande befindliche Materie besitzt die Fähigkeit, jeden dargebotenen Raum vollständig und, wenn nicht äussere Kräfte, wie z. B. die Schwere, einwirken, in allen Punkten mit gleicher Dichtigkeit zu erfüllen. Die Gasteilchen sind gegeneinander leicht verschiebbar, und diese Kleinheit der inneren Reibung bringt es mit sich, dass man einer Gasmasse bei konstant gehaltenem Volum ohne merklichen Arbeitsaufwand jede beliebige Form erteilen kann; das Gefäss allein, in welchem eine Gasmasse aufbewahrt ist, bedingt durch seine Form und seinen Inhalt die Gestalt und Dichte des eingeschlossenen Gases.

Wohl aber beansprucht eine Aenderung des Volumens und die damit notwendig verbundene Aenderung der Dichtigkeit einen erheblichen Arbeitsaufwand. Da die Gase eben das Bestreben haben, einen möglichst grossen Raum einzunehmen, oder, mit anderen Worten, auf die Wände des umschliessenden Gefässes, welche sie verhindern, diesem Bestreben Folge zu leisten, einen Druck ausüben, so muss bei einer Verkleinerung ihres Volumens äussere Arbeit geleistet und bei einer Vergrösserung desselben äussere Arbeit gewonnen werden.

In ihrem gegenseitigen Verhalten sind die Gase durch die Fähigkeit unbeschränkter gegenseitiger Durchdringbarkeit ausgezeichnet; man kann die stofflich verschiedensten Gase miteinander in allen Verhältnissen mischen, und es bedarf hiezu nicht nur keines Aufwandes äusserer Arbeit, sondern es ist dies vielmehr ein Vorgang, der „von selbst“ vor sich geht und dementsprechend im stande ist, bei richtiger Ausnutzung äussere Arbeit zu leisten.

Charakteristisch ist ferner, wenigstens bei den Versuchsbedingungen, unter denen man mit den Gasen zu operieren pflegt, die geringe Dichtigkeit, mit welcher die Materie im gasförmigen Zustande den Raum er-

füllt; so wiegt 1 ccm atmosphärischer Luft unter Atmosphärendruck bei 0° nur das 0,001293fache eines Kubikzentimeters Wasser. Allein es ist dies kein wesentliches Merkmal des Gaszustandes, weil man (unter gewissen Bedingungen) ein Gas durch Erhöhung des äusseren Druckes bis auf jede beliebige Dichtigkeit bringen kann; wohl aber resultiert aus der grossen Dissipation der Materie, welche wir bei den nicht zu stark komprimierten Gasen antreffen, eine deutlich ausgesprochene Einfachheit der Gesetze, durch welche ihr physikalisches wie chemisches Verhalten geregelt wird, Gesetze übrigens, welche in der Entwicklung unserer Anschauungen von Materie und Energie wie auch für die Auffassung der chemischen Vorgänge von fundamentaler Bedeutung geworden sind. Da wir von den Gasgesetzen einen fortwährenden Gebrauch machen werden, so mögen dieselben in folgendem, und zwar in einer für die späteren Anwendungen geeigneten Fassung, aufgezählt werden; in einem späteren Abschnitt wird dann auf die Veränderungen aufmerksam gemacht werden, welche diese Gesetze für die bis zu grosser Dichtigkeit komprimierten Gase erfahren.

Die Gasgesetze. 1. Druck p und Volum v eines Gases sind bei konstanter Temperatur einander umgekehrt proportional, d. h. pv = konstant (Gesetz von Boyle-Mariotte). Bringen wir also in den Raum eines Liters successive 1, 2, 3 ... n Gramm Sauerstoff, so erhalten wir den ein-, zwei-, drei ... n-fachen Druck; jedes Gramm Sauerstoff drückt also gerade so auf das umhüllende Gefäss, als ob es allein vorhanden wäre. Wir können dies Resultat auch so aussprechen: der Druck eines Gases ist seiner Konzentration proportional, konstante Temperatur vorausgesetzt.

2. Infolge einer bestimmten Temperatursteigerung wächst bei konstantem Volum der Druck (oder, was im Sinne des ersten Gesetzes damit identisch ist, bei konstantem Druck das Volum) einer Gasmasse um einen von der Natur des Gases und von der Anfangstemperatur unabhängigen Betrag, und zwar beträgt die einer Temperatursteigerung von 1° C. entsprechende Druckzunahme $\frac{1}{273}$ [= 0,003663] desjenigen Druckes, welchen das Gas bei 0° im gleichen Volum ausüben würde. Bei der Temperatur t ist demgemäss, wenn p_0 und v_0 Druck und Volum bei 0° bezeichnen,

$$P = p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) = p_0 \, (1 + 0{,}003663 \, t)$$

der Druck, welchen das Gas bei konstant gehaltenem Druck v_0 ausüben würde, und

$$V = v_0 \, (1 + 0{,}003663 \, t)$$

das Volum, welches das Gas bei konstant gehaltenem Druck p_0 einnehmen würde (Gesetz von Gay-Lussac).

Aendert sich während der Erwärmung gleichzeitig Druck und Volum, beträgt etwa Druck und Volum bei $t°$ p und v, so ist nach 1

$$p = P\frac{v_0}{v} \text{ und } v = V\frac{p_0}{p};$$

eliminieren wir mittels einer dieser Gleichungen P und V in den beiden oben stehenden, so wird übereinstimmend

$$pv = p_0 v_0 (1 + 0{,}003663\, t),$$

und wenn wir anstatt von 0^0 die Temperatur von -273^0 zählen, so erhalten wir

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T,$$

worin $T = 273 + t$ ist und sein Faktor eine für eine gegebene Gasmenge konstante Grösse darstellt.

3. Gehen verschiedene Gase eine chemische Verbindung ein, so treten gleiche oder in einfachem rationalen Zahlenverhältnisse stehende Volumina der einzelnen Gase (gemessen natürlich unter vergleichbaren Bedingungen) in Reaktion, und das Volum der entstandenen Verbindung steht, wenn gasförmig, ebenfalls in einem einfachen Zahlenverhältnisse zu dem ihrer Komponenten (Gesetz von Gay-Lussac).

4. Der von einem Gasgemische auf die Wände des einschliessenden Gefässes ausgeübte Druck ist ebenso gross wie die Summe der Drucke, welche die einzelnen Gase ausüben würden, wenn sie allein das Gefäss erfüllten (Daltons Gesetz).

Die obigen Gesetze sind der Ausdruck unmittelbarer Erfahrung; was ihre allgemeine Gültigkeit anlangt, so ist zunächst darauf hinzuweisen, dass sie nicht absolut streng sind, sondern, wenn auch meistens sehr kleine, Abweichungen erleiden, die umso beträchtlicher werden, je grösser der Druck und je niedriger die Temperatur ist; anderseits sind sie nicht frei von groben Ausnahmen, indem es Gase gibt (z. B. Stickstoffdioxyd, Joddampf bei hoher Temperatur etc.), welche sich keineswegs dem äusseren Drucke proportional komprimieren lassen und nicht entfernt der absoluten Temperatur proportional sich ausdehnen; allein in diesen Fällen hat es sich nachweisen lassen, wie wir es bei Besprechung der Dissoziationsgesetze erkennen werden, dass mit der Volum- oder Temperaturänderung eine chemische Umsetzung verbunden ist, und dass, wenn man den Einfluss dieser in Rechnung setzt, die Gasgesetze (wenigstens bis auf jene Abweichungen kleineren Betrages) ihre Gültigkeit bewahren.

Hypothese von Avogadro. Zur Erklärung der Tatsache, dass die Verbindungen der Gase stets nach sehr einfachen Volumverhältnissen erfolgen, stellte Avogadro 1811 eine Hypothese auf, die nach vielen Anfechtungen schliesslich zu einem wichtigen Fundamente der Molekularphysik, sowie der gesamten chemischen Forschung geworden ist. Nach dieser Hypothese enthalten sämtliche Gase unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes in der Volumeinheit die gleiche Anzahl Moleküle. Es verhalten

sich also die unter gleichen äusseren Bedingungen gemessenen Dichten der Gase wie ihre Molekulargewichte.

Beweisen lässt sich diese Hypothese natürlich ebensowenig wie die Molekularhypothese überhaupt, aber sie erscheint von vornherein sehr plausibel, weil sie uns die Gültigkeit des dritten Gasgesetzes in einfachster Weise erklärt. Die zahlreichen Erfolge ferner, welche bei ihrer konsequenten Anwendung erzielt worden sind, bedeuten ebenso viele zu ihren Gunsten sprechende Zeugen; das durch Forschungen rein chemischen Charakters erschlossene Molekulargewicht zeigte sich häufig in überraschender Uebereinstimmung mit dem aus der Dampfdichte der Gase berechneten. Auf einem ganz unabhängigen Wege führt, wie weiter unten auseinandergesetzt werden wird, die kinetische Theorie der Gase zu der gleichen Annahme. Die Nützlichkeit der Hypothese wird ferner dadurch in ein helles Licht gerückt, dass sie sich, wie in der Theorie der Lösungen gezeigt werden wird, auch auf in verdünnter Lösung befindliche Stoffe übertragen lässt und sich hier von früher ungeahnter Anwendbarkeit erwiesen hat. Schliesslich spricht überzeugend zu Gunsten der Hypothese der Umstand, dass sie auch dort erfolgreich hat durchgeführt werden können, wo anfänglich höchst bedenkliche Ausnahmen vorzuliegen schienen, nämlich bei den abnormen Dampfdichten, wie bei Besprechung der Dissoziationserscheinungen von Gasen (Buch II Kap. 6) auseinandergesetzt werden wird.

Mit Hilfe von Avogadros Regel lassen sich die Gasgesetze[1]) in folgender Form zusammenfassen. Ziehen wir von den verschiedenen Gasen eine g-Molekül in Betracht (d. h. das Molekulargewicht, ausgedrückt in g, also z. B. 2 g H_2, 32 g O_2, 18 g H_2O u. s. w.), so besteht, wie für jede Gasmenge, zwischen p, v und der von -273^0 an gezählten Temperatur T die einfache Beziehung:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T = RT;$$

hierin hängt aber der Faktor R nur von den gewählten Maasseinheiten ab, er ist unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Gases.

Nach Messungen über die Dichte der verschiedensten Gase würde der Druck, welchen eine g-Molekel oder ein **Mol**, wie man neuerdings passend abkürzend sagt, eines Gases bei 0^0 auf die Wände des Gefässes ausübt, 22,42 Atmosphären betragen, d. h. einem Drucke von $22{,}42 \times 760$ mm Quecksilber von 0^0, gemessen auf dem Meeresniveau an Orten mittlerer Breite, entsprechen, wenn der dem Gas dargebotene Raum einen Liter beträgt. Zählen wir also, wie üblich, den Druck in Atmosphären und das Volum in Litern, so wird

$$pv = \frac{22{,}42\ T}{273} = 0{,}0821\ T.$$

Der Zahlenfaktor, welcher in obiger, ungemein häufig bei Rechnungen der verschiedensten Art zu verwendenden Gleichung vorkommt,

[1]) Horstmann, Berl. Ber. 14. 1243 (1881).

ist mit einiger, wenn auch für die meisten Zwecke als unbedeutend anzusehender Unsicherheit behaftet. Dieselbe findet weniger ihren Grund in den Messungen, mittels derer die Berechnung des Zahlenfaktors erfolgt ist, als darin, dass die verschiedenen Gase den Gesetzen, welche zur Aufstellung obiger Formel führten, nicht streng gehorchen, wenigstens nicht bei den Drucken, auf welche sich die Messungen erstrecken. Man gelangt also zu einem verschiedenen Werte für R, je nachdem man vom Sauerstoff, vom Wasserstoff u. s. w. ausgeht, und wiederum zu einem anderen Werte von R, wenn man anstatt der bei 0° die bei einer anderen Temperatur gewonnenen Resultate zu Grunde legt; doch zählen die Schwankungen des Zahlenfaktors, wenn man die Zahlenwerte Messungen entnimmt, welche mit sich normal verhaltenden Gasen gewonnen sind, nur nach kleinen Bruchteilen eines Prozentes.

Zur Berechnung der Gaskonstanten dienen folgende Beobachtungen. Nach den Messungen von Regnault, Jolly, Leduc und Rayleigh sind die Dichten folgender Gase, gemessen bei 0° und 760 mm unter 45° Breite auf Meeresniveau[1]):

Gas	M	Dichte	p_0
Wasserstoff	2,016	0,00008988	22,43
Sauerstoff	32,00	0,0014291	22,39
Stickstoff	28,08	0,0012507	22,45
Stickstoffoxyd	30,04	0,00134265	22,37
Kohlenoxyd	28,00	0,0012507	22,44
Stickstoffoxydul	44,08	0,0019706	22,37
Grubengas	16,04	0,00071464	22,44
Ammoniak	17,07	0,0007621	22,39

Natürlich sind nur solche Gase zur Berechnung von R brauchbar, welche den Gasgesetzen exakt gehorchen, insbesondere den normalen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen.

Dividieren wir das Tausendfache der Dichte, d. h. die in einem Liter enthaltene Gasmenge, in das oben verzeichnete, mit den Zahlen der Tabelle S. 36 berechnete Molekulargewicht M, so finden wir die unter p_0 verzeichneten Werte, d. h. den Druck einer in einem Liter befindlichen g-Molekel bei 0°, ausgedrückt in Atmosphären. Da unter 45° Breite die Erdbeschleunigung 980,6 beträgt, so ist die hier angenommene Einheit des Druckes, die Dichte des Quecksilbers bei 0° 13,596 gesetzt,

$$76 \cdot 980{,}6 \cdot 13{,}596 = 1\,013\,250 \text{ absolute Einheiten.}$$

Die Dichten der ersten drei Gase sind von einer Anzahl Beobachter[2]) (Regnault, Jolly, Leduc, Rayleigh, Morley u. a.) in ausgezeichneter Uebereinstimmung gefunden worden, die übrigen rühren von Regnault her. Das Mittel der ersten drei Werte von p_0 ist 22,42, dasjenige der übrigen 22,40; wir nehmen an **22,42.**

Die Dichte des atmosphärischen, d. h. mit Argon verunreinigten Stickstoffs beträgt 0,0012571, woraus sich berechnen würde $p_0 = 22{,}34$. Bei mehr Vertrauen in die Exaktheit der Gasgesetze hätte man wohl aus der ziemlich grossen Abweichung dieses Wertes von dem Mittelwert 22,40 bis 22,42 auf eine Verunreinigung

[1]) Wegen der diesbezüglichen Korrektionen vgl. z. B. Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 2. Aufl., S. 115, Tab. 59.

[2]) Vgl. darüber Lord Rayleigh, Chem. News **67.** 183. 198. 211 (1893).

des atmosphärischen Stickstoffs schliessen und so mit Hilfe der Gasgesetze zur Entdeckung des Argons gelangen können.

Stehen n g-Moleküle verschiedener Gase unter dem Druck P und erfüllen sie bei der Temperatur T das Volumen V, so hat man natürlich im Sinne des Daltonschen Gesetzes

$$PV = n\,R\,T.$$

Die Zählung der Temperatur von $-273°$ an nennt man die absolute Temperaturzählung und T die absolute Temperatur. Nimmt man die Gültigkeit der Gasgleichung auch bis zu sehr kleinen Werten von T an (ob dies statthaft ist oder nicht, bleibt übrigens für die praktischen Anwendungen der Gasgleichung irrelevant), so gelangt man zu dem Resultate, dass ein bis zu $-273°$ C. abgekühltes Gas auf die Wände des Gefässes keinen Druck mehr ausübt; man nennt diesen Punkt den „absoluten Nullpunkt".

Durch die mechanische Wärmetheorie ist obige Formel mit einer Anzahl der verschiedensten Vorgänge verknüpft, weil man sich der Gasgesetze bediente, um die Verwandlungsfähigkeit der Wärme in äussere Arbeit zu ermitteln (S. 21); in allen thermodynamisch gewonnenen Formeln, in welchen die „absolute Temperatur" fast immer eine wichtige Rolle spielt, ist demgemäss implizite die Gasgleichung enthalten. Kaum ein empirisches Naturgesetz ist bis jetzt zu ähnlicher Verwendbarkeit gelangt, wie das durch die Gasgleichung ausgedrückte.

Energieinhalt eines Gases. Wenn man zwischen zwei Gefässen, welche ein gleiches Gas, aber von verschiedenem Druck, enthalten, eine Verbindung herstellt, so dass eine blosse Ausgleichung des Druckes, also keine Leistung äusserer Arbeit, stattfindet, so wird bei diesem Vorgange Wärme weder entwickelt noch absorbiert (Gay-Lussac, Joule, Thomson); das gleiche Resultat erhält man, wenn das eine Gefäss leergepumpt ist.

In der Sprache der Thermodynamik drückt man dies Resultat am einfachsten so aus: der Energieinhalt eines Gases ist von seinem Volumen unabhängig.

Lässt man zwei Gefässe, die zwei verschiedene Gase enthalten, miteinander kommunizieren, so beginnen die beiden Gase ineinander zu diffundieren, und der schliessliche Zustand besteht in einem völligen Ausgleich des Unterschiedes der Zusammensetzung. Auch bei diesem Vorgange, also der Vermischung zweier Gase, beobachtet man keine Entwicklung oder Absorption von Wärme, vorausgesetzt natürlich, dass keine chemische Einwirkung stattfindet; der Energieinhalt eines Gasgemisches ist somit gleich der Summe der Energieinhalte der Bestandteile.

Diese Sätze sind für die Thermodynamik der Gase von fundamentaler Wichtigkeit; ihre Gültigkeit charakterisiert nebst den oben besprochenen Gesetzen die idealen Gase, und gleich jenen werden sie

umso ungenauer, je niedriger die Temperatur und je höher der Druck der untersuchten Gase ist.

Spezifische Wärme der Gase. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Wärmemenge, welche man einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases zuführen muss, um seine Temperatur um 1^0 zu steigern, verschieden ist, je nachdem man die Erwärmung bei konstantem Druck oder bei konstantem Volum vor sich gehen lässt; im ersteren Falle wächst infolge der Temperatursteigerung nach den Gasgesetzen (S. 41) das Volum, im letzteren der Druck der Gasmasse um $\frac{1}{273}$ des Betrages, welchen jene Grössen bei 0^0 besitzen.

Man hat demgemäss zu unterscheiden zwischen der spezifischen Wärme eines Gases bei konstantem Druck und derjenigen bei konstantem Volum. Was die experimentelle Bestimmung anlangt, so ist die spezifische Wärme bei konstantem Druck am einfachsten nach einem der gewöhnlichen Mischungsmethode nachgebildeten Verfahren zu messen, das darin besteht, dass man erwärmte Gase durch ein vom Wasser eines Kalorimeters umspültes Schlangenrohr leitet und so die Wärmemenge bestimmt, welche sie bei der Abkühlung abgeben; nach dieser Methode arbeiteten zuerst Delaroche und Bérard (1811), sodann in grösserem Umfange Regnault (1853) und in neuerer Zeit (1876) E. Wiedemann, welcher besonders den Einfluss der Temperatur auf die spezifische Wärme der Gase ins Auge fasste; ganz neuerdings hat Lussana[1]) eingehend den Einfluss des Drucks untersucht.

Zur direkten Messung der spezifischen Wärme eines Gases bei konstantem Volum muss man dasselbe in ein Gefäss einschliessen, auf eine gemessene Temperatur erwärmen und sodann durch Eintauchen in ein Kalorimeter abkühlen; der Versuch einer genauen Bestimmung scheitert leicht an dem Umstande, dass von der Wärmekapazität des Systems die des Gefässes selber abgezogen werden muss, um die der eingeschlossenen Gasmasse zu erhalten, und dass die des Gefässes viel grösser als letztere ist[2]). Mit Hilfe der Thermodynamik werden wir jedoch alsbald einerseits eine einfache Formel ableiten, welche die spezifische Wärme bei konstantem Volum aus derjenigen bei konstantem Druck berechnen lässt, und anderseits zu experimentellen Methoden geführt werden, welche das Verhältnis beider spezifischen Wärmen bestimmen lehren.

Anstatt mit der spezifischen Wärme selber (Wärmekapazität eines Gramms), werden wir gewöhnlich lieber mit der Wärmekapazität eines Mols, der sogenannten Molekularwärme, rechnen; bedeuten c_p und c_v die spezifischen Wärmen eines Gases vom Molekulargewicht M bei konstantem Druck und konstantem Volum, so sind die beiden entsprechenden Molekularwärmen

[1]) Lussana, Nuov. Cim. (3) **36.** 5. 70. 130 (1894).

[2]) Doch zeigte Joly (Proc. Roy. Soc. London **55.** 390, 1894), dass für nicht zu verdünnte Gase diese Schwierigkeit überwunden werden kann.

$$C_p = Mc_p \text{ und } C_v = Mc_v;$$

zwischen beiden besteht die Beziehung

$$C_p - C_v = 1{,}99 \text{ cal.},$$

wie weiter unten gezeigt werden wird.

Spezifische Wärme der Gase bei sehr hoher Temperatur. Es ist neuerdings einer Anzahl französischer Forscher gelungen, die spezifische Wärme von Gasen bei sehr hohen Temperaturen mit verhältnismässig beträchtlicher Genauigkeit zu bestimmen. Mallard und Le Chatelier[1]) brachten ein explosives Gasgemisch von bekannter Zusammensetzung in einem verschlossenen eisernen Zylinder zur Explosion und bestimmten den Maximaldruck, der sich hiebei entwickelte; letztere Messung geschah anfänglich mit einem Bourdonschen Manometer, dessen Angaben mittels einer Nadel auf eine gleichmässig rotierende Walze übertragen wurden; später wurde von den gleichen Forschern das von Sarreau und Vieille[2]) konstruierte Zerquetschungsmanometer benutzt, bei welchem der Druck aus der permanenten Deformation gemessen wird, welche ein kleiner massiver Kupferzylinder erfährt, der sich zwischen einem Ambos und einem Kolben befindet, auf den der zu bestimmende Druck wirkt; auch hier wird mittels einer Nadel und eines rotierenden Zylinders der zeitliche Verlauf der Druckentwicklung bestimmt. Aus dem so gemessenen Maximaldruck der Explosion kann man die maximale Temperatur berechnen und, da die bei der Explosion entwickelte Wärmemenge aus den thermochemischen Daten bekannt ist, so ergibt sich gleichzeitig die Wärmekapazität des Gasgemisches. Wegen der an die Wände des Explosionsgefässes abgegebenen Wärmemenge, die übrigens wegen des schnellen Verlaufes des Vorganges unbeträchtlich ist, wird eine Korrektion angebracht, deren Betrag entweder aus der durch die Abnahme des Druckes nach der Explosion bestimmten Abkühlungsgeschwindigkeit berechnet, oder aber durch Anwendung von verschieden grossen Rezipienten auch ziemlich sicher experimentell bestimmt werden kann.

Aus der Tatsache, dass der Maximaldruck eines explodierenden Gasgemisches (z. B. Knallgas) durch Beimengung gleicher Volume Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd eine gleiche Verminderung erfährt, ergibt sich, dass diese Gase auch bei den Maximaltemperaturen der Explosion, also bis zu 2700° gleiche Molekularwärme besitzen. Voraussetzung ist, dass diese Gase auch bis zu diesen Temperaturen einen gleichen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, woran übrigens nach den Messungen von V. Meyer und Langer[3]) kaum gezweifelt werden kann.

---

[1]) C. r. **93.** 962. 1014. 1076 (1881).
[2]) C. r. **95.** 26 (1882).
[3]) Pyrochem. Unterss. Braunschweig 1885.

Diese Resultate sind von Vieille[1]), sowie von Berthelot und Vieille[2]) durchaus bestätigt und in mehreren Punkten erweitert worden. Nachdem festgestellt war, dass Stickstoff und Kohlenoxyd gleiche Molekularwärme besitzen, konnte durch Verpuffung eines Gemenges von Cyan und Sauerstoff, welche zur Bildung von Kohlenoxyd und Stickstoff führt,

$$C_2N_2 + O_2 = N_2 + 2CO,$$

aus der Wärmeentwicklung dieser Reaktion und der beobachteten Maximaltemperatur die spezifische Wärme von Stickstoff und Kohlenoxyd bestimmt werden; aus weiteren Versuchen, die mit Anwendung eines Ueberschusses von Stickstoff angestellt wurden, konnte schliesslich für die Molekularwärme von N_2, H_2, O_2 und CO bei konstantem Volumen die Formel

$$4{,}76 + 0{,}00244\,t$$

aufgestellt werden, die bis 4500° als gültig angesehen werden kann. Für letztere Temperatur liefert diese Formel 15,7; es steigt somit die Molekularwärme der permanenten Gase mit der Temperatur nicht unbeträchtlich an.

Aus Beobachtungen über den Maximaldruck bei der Explosion von Wasserstoff- und Kohlenoxydknallgas bei Gegenwart wechselnder Mengen von Stickstoff berechnen Berthelot und Vieille für die Molekularwärme des Wasserdampfes

$$16{,}2 + 0{,}0038\,(t - 2000),$$

und für diejenige der Kohlensäure

$$19{,}1 + 0{,}0030\,(t - 2000).$$

Beide Formeln beziehen sich auf die Molekularwärme bei konstantem Volum.

Später haben Mallard und Le Chatelier[3]) den von Sarreau und Vieille bei der Explosion verschiedener Sprengstoffe beobachteten Maximaldruck in ganz entsprechender Weise zur Berechnung der spezifischen Wärme der Gase verwertet und auch hier das unzweifelhafte Resultat erhalten, dass die Molekularwärme der permanenten Gase bei hohen Temperaturen stark zunimmt. Für die mittlere Molekularwärme bei konstantem Volum zwischen 0 und t finden sie

Kohlensäure	$6{,}50 + 0{,}00387\,t$
Wasserdampf	$5{,}78 + 0{,}00287\,t$
Permanente Gase . . .	$4{,}76 + 0{,}00122\,t$.

Aus verschiedenen Erscheinungen ist jedoch in neuester Zeit geschlossen worden, dass die spezifische Wärme der Gase weniger rasch mit der Temperatur zunimmt; eine Nachprüfung dieser für zahlreiche Vorgänge wichtigen Zahlen ist wünschenswert.

---

[1]) C. r. **96.** 1358 (1883).
[2]) C. r. **98.** 545. 601. 770. 852 (1884).
[3]) Wied. Beibl. **14.** 364 (1890).

Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Gase von der Temperatur. Schon oben wurde wiederholt darauf hingewiesen, dass mit abnehmender Temperatur die spezifische Wärme der Gase stets abnimmt[1]); wie Le Chatelier[2]) bemerkte, zeigt diese Abnahme die Tendenz, die Molekularwärmen der verschiedensten Gase einander umsomehr zu nähern, je niedriger die Temperatur sinkt, und zwar scheint beim absoluten Nullpunkt der Wert der Molekularwärme bei konstantem Druck gegen 6,5 zu konvergieren. Die bisherigen Beobachtungen lassen sich nämlich durch die Formel

$$C_p = 6{,}5 + aT$$

darstellen, worin T die absolute Temperatur und a einen Koeffizienten bedeutet, der umso grösser ist, je zusammengesetzter das Molekül ist.

Für a berechnen sich folgende Werte:

H_2, N_2, O_2, CO	ca. 0,0010	C_2H_5Br . . .	0,0324
NH_3	0,0071	C_3H_6O . . .	0,0403
CO_2	0,0084	C_6H_6	0,0510
N_2O	0,0089	$CH_3COOC_2H_5$.	0,0674
C_2H_4 . . .	0,0137	$(C_2H_5)_2O$ . . .	0,0738
$CHCl_3$ . . .	0,0305		

Berechnet man mit Hilfe obiger Formel z. B. die von E. Wiedemann zwischen 20—200° gemessenen mittleren spezifischen Wärmen, so findet man gute Uebereinstimmung; auch die von Le Chatelier bei sehr hohen Temperaturen gefundenen Werte (s. o.) stimmen damit überein, indem sich daraus bei $-273°$ für die wahren Molekularwärmen bei konstantem Druck berechnen:

CO_2	6,39
H_2O	6,22
H_2, N_2, O_2, CO . .	6,10

also annähernd gleich und von 6,5 nicht allzu sehr verschieden.

Thermodynamik der Gase; erster Hauptsatz. Nachdem wir in den vorangehenden Abschnitten uns mit den wichtigsten Erfahrungstatsachen bekannt gemacht haben, zu deren Kenntnis das experimentelle Studium des Verhaltens der Gase geführt hat, wollen wir sie nunmehr vom Standpunkte der Thermodynamik betrachten, was zu ihrer Erweiterung und Vertiefung führen wird. Es sei auch hier betont, dass die gewonnenen Resultate an Sicherheit nicht hinter den Erfahrungstatsachen zurückstehen, auf denen die Betrachtungen fussen.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie (S. 7) verlangt, dass die Aenderung der Gesamtenergie, welche ein System durch einen

[1]) Die scheinbare Ausnahme, welche Essigsäuredampf und Stickstoffdioxyd in einem gewissen Temperaturintervall zeigen, wird später auf eine Dissoziationserscheinung zurückgeführt werden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**. 456 (1887).

beliebigen Vorgang erfährt, von dem Wege unabhängig ist, auf welchem es von dem einen in den anderen Zustand übergeht; betrachten wir also ein Mol eines beliebigen Gases, eingeschlossen in ein Gefäss vom Volum v, welches mit einem zweiten Gefäss vom Volum v' zur Kommunikation gebracht werden kann, und denken wir uns, dass dies System auf folgenden beiden Wegen vom gleichen Anfangszustand zum gleichen Endzustand übergeht. Einmal werde das Mol, das anfänglich das Volum v einnimmt, um 1^0 erwärmt und hierauf die Kommunikation zwischen den beiden Gefässen hergestellt; ein zweites Mal werde zuerst die Kommunikation hergestellt und hierauf das Mol, das also nunmehr das Volum $v + v'$ einnimmt, um 1^0 erwärmt. In beiden Fällen ist das Ueberströmen des Gases aus dem gaserfüllten zum leeren Ballon mit keiner Energieänderung — weder Leistung äusserer Arbeit noch Wärmeentwicklung — verknüpft, weil der Energieinhalt eines Gases vom Volumen unabhängig ist (S. 45), und in beiden Fällen besteht also die Energieänderung lediglich in der Wärme, die wir hinzuführen mussten, um die Temperatur des Gases um 1^0 zu steigern. Diese Wärmemenge ist nun aber in beiden Fällen der Molekularwärme des Gases bei konstantem Volumen gleich und der Unterschied ist nur der, dass das eine Mal das Mol bei der Erwärmung das Volumen v, das zweite Mal das Volum $v + v'$ einnimmt. Beide Wärmemengen müssen einander gleich sein, d. h. die Molekularwärme (und natürlich auch die spezifische Wärme) eines idealen Gases bei konstantem Volum ist unabhängig von dem Volum, bei dem wir die Erwärmung vornehmen.

Wenn ein Mol eines idealen Gases vom Volum v auf das Volum $v + v'$ dadurch gebracht wird, dass ein Ballon vom Volumen v, der das Gas enthält, mit einem leergepumpten Ballon vom Volum v' in Verbindung gesetzt wird, so findet zwar keine Aenderung der Gesamtenergie statt, wohl aber, wie bei jedem von selbst verlaufenden Vorgang, eine Abnahme der freien Energie, und er kann daher zur Leistung äusserer Arbeit verwendet werden. Es handelt sich nur darum, einen Mechanismus ausfindig zu machen, mittels dessen man die maximale Arbeit gewinnen kann, was ja für die Anwendung des zweiten Wärmesatzes notwendig ist.

Ein solcher Mechanismus bietet sich in diesem Falle sehr einfach dar; ein Zylinder, der auf der einen Seite durch eine feste Wand, auf der anderen durch einen luftdicht verschiebbaren Stempel verschlossen ist, genügt unseren Anforderungen. Wenn wir den Stempel heben, so leistet das eingeschlossene Gas Arbeit, weil es auf den Stempel von innen drückt; senken wir ihn, so müssen wir den Gasdruck überwinden. Wenn der Zylinder nur genügende Ausdehnung besitzt, so können wir die eingeschlossene Gasmasse auf jedes beliebige Volum bringen, und dass wir die maximale Arbeit, die bei ihrer Ausdehnung zu gewinnen ist, auch tatsächlich mittels dieser Vorrichtung erhalten, erkennen wir eben daraus, dass wir bei einer Kompression die gleiche Arbeit aufwenden müssen, welche wir bei der entsprechen-

den Dilatation erhalten, dass also der beschriebene Mechanismus ein „umkehrbarer" ist.

Wenn ein Gas ohne Leistung äusserer Arbeit sich ausdehnt, so beobachtet man keinen thermischen Effekt; benutzt man aber, z. B. mittels der soeben beschriebenen Vorrichtung, die Expansivkraft eines Gases zur Leistung äusserer Arbeit, so muss das Gas die äquivalente Menge Energie verlieren; komprimiert man umgekehrt ein Gas, so muss es um die der Kompressionsarbeit äquivalente Menge an Energie zunehmen. Somit finden wir durch Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie auf die idealen Gase das Resultat, dass bei Dilatation eines Gases unter Leistung äusserer Arbeit der äquivalente Betrag von Wärme absorbiert, bei Kompression durch Aufwendung äusserer Arbeit hingegen entwickelt wird.

Wir wollen nunmehr ein Mol eines Gases, eingeschlossen in dem oben beschriebenen Zylinder, durch Zufuhr von Wärme um 1^0 uns erwärmt denken; im allgemeinen wird mit der Temperatur sowohl der vom Gase ausgeübte Druck wie auch das vom Gase eingenommene Volumen variieren; je nach Art der Aenderung dieser Grössen wird nun auch die zu einer bestimmten Temperaturerhöhung erforderliche Wärmemenge sich ändern, wie sowohl die Erfahrung als eine Ueberlegung von den durch das Gesetz der Erhaltung der Energie gelieferten Gesichtspunkten aus beweist. Am einfachsten der Betrachtung zugänglich sind aber folgende beiden Grenzfälle: 1. Wir führen dem Mol diejenige Wärmemenge C_p zu, welche seine Temperatur um 1^0 erhöht, während wir die Erwärmung so leiten, dass während derselben der Druck konstant bleibt. 2. Wir führen dem Mol eines Gases diejenige Wärmemenge C_v zu, welche seine Temperatur um 1^0 erhöht, während wir die Erwärmung so leiten, dass während derselben das Volum konstant bleibt. Diese Wärmemengen C_p und C_v nennt man, wie schon bemerkt, die Molekularwärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volum; durch Division mit dem Molekulargewicht des betreffenden Gases erhält man die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volum.

Um die Beziehung zwischen diesen beiden spezifischen Wärmen zu erhalten, erwärmen wir einerseits das Mol, dessen Volum v betragen möge, bei konstantem Druck um 1^0; hiezu bedarf es der Zufuhr von C_p cal. Da das Gas während der Erwärmung sich ausdehnt und zwar den konstant auf ihm lastenden Druck p überwindet, so wird gleichzeitig eine äussere Arbeit geleistet, die durch das Produkt von Druck und Volumzunahme gegeben ist und, da ersterer p, letztere $\frac{v}{T}$ beträgt, sich zu $\frac{pv}{T}$ berechnet. Erwärmen wir hingegen das Gas bei konstantem Volum, so findet keine Leistung äusserer Arbeit statt und es bedarf allein der Zufuhr von C_v cal. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie muss nun

$$C_p - \frac{pv}{T} = C_v,$$

oder wenn wir die Gasgleichung (S. 43)

$$pv = RT$$

damit kombinieren,

$$C_p - R = C_v$$

sein. Die Molekularwärmen drückt man in cal. aus, also müssen wir auch die Grösse R in diesem Masse zählen.

Nun war, wenn wir p in Atmosphären, v in Litern ausdrücken,

$$pv = 0{,}0821\ T, \text{ somit } R = 0{,}0821\ \frac{\text{Literatmosphären}}{\text{Celsiusgrad}};$$

die linke Seite der Gleichung, welche ein Produkt von Druck und Volumen darstellt, ist eine Energiegrösse, die wir bei Benutzung des obigen Maasssystems in Literatmosphären (S. 13) zählen; um den Uebergang zur cal. zu machen, erinnern wir uns, dass

$$1 \text{ Literatmosphäre} = 24{,}25 \text{ cal.}$$

war, und es wird

$$pv = 0{,}0821 \times 24{,}25\ T = 1{,}991\ T$$

und somit

$$R = 1{,}991\ \frac{\text{cal.}}{\text{Celsiusgrad}}.$$

Die Differenz der beiden Molekularwärmen beträgt daher

$$C_p - C_v = 1{,}991\ \frac{\text{cal.}}{\text{Celsiusgrad}}$$

und es wird die Differenz der spezifischen Wärmen

$$c_p - c_v = \frac{1{,}991}{M}.$$

Da man bei der Umrechnung von Literatmosphären auf die Wärmeeinheit der Kenntnis des mechanischen Wärmeäquivalents bedarf, so kann man umgekehrt aus dem Unterschiede der beiden spezifischen Wärmen eines Gases das Wärmeäquivalent ermitteln; dies war bekanntlich der Weg, den J. R. Mayer 1842 einschlug.

Die Beziehung zwischen C_p und C_v erhalten wir auch durch die Anwendung der S. 10 abgeleiteten Gleichung

$$C_p - C_v = \left(p - \frac{\partial U}{\partial v}\right) \frac{\partial v}{\partial T},$$

wenn wir sie auf ein Mol eines idealen Gases anwenden und beachten, dass hier

$$\frac{\partial U}{\partial v} = o, \quad v = \frac{RT}{p}, \quad \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p}$$

zu setzen ist, woraus in der Tat folgt

$$C_p - C_v = R.$$

Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gases. Die Anwendung des ersten Hauptsatzes auf die idealen Gase hat ferner zu zwei sehr wichtigen experimentellen Methoden geführt, die eine verhältnismässig genaue Bestimmung des Quotienten

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}$$

ermöglichen.

1. Methode von Clément und Desormes. In einem grossen Ballon befindet sich das zu untersuchende Gas eingeschlossen unter dem Drucke P_1, welchen man passend ein wenig grösser als den Atmosphärendruck P wählt. Man öffnet für einen Augenblick den Ballon, so dass der Druck im Innern des Gefässes auf den Atmosphärendruck sinkt, und verschliesst denselben wieder möglichst schnell. Infolge der Dilatation des Gases hat sich dasselbe abgekühlt; es wird also von aussen Wärme einströmen und der Druck im Innern des Ballons infolgedessen über den Atmosphärendruck steigen, etwa auf den Wert P_2.

Wir leiten die Formel für den Fall ab, dass P_1 und demgemäss umsomehr P_2 von P sehr wenig verschieden sind, so dass, wenn wir

$$P_1 = P + p_1$$
$$P_2 = P + p_2$$

setzen, p_1 und p_2 im Vergleich zu P sehr kleine Grössen sind, eine Voraussetzung, welche bei der praktischen Ausführung des Versuchs realisiert werden muss.

Wenn V das Volumen des Ballons bedeutet, so ist bei der Oeffnung desselben eine unter dem Atmosphärendruck P das Volum $V \times \frac{p_1 - p_2}{P}$ erfüllende Quantität des Gases entwichen, welches demgemäss gegen den Atmosphärendruck die Arbeit $V(p_1 - p_2)$ geleistet hat. Dieser Arbeitsgrösse entsprach die Abkühlung des Gases infolge der Ausströmung; unter der Annahme, dass die im Moment des Ausströmens dem Gase von aussen zugeführte Wärmemenge verschwindend sei oder, wie man sagt, die Dilatation „adiabatisch" erfolgt, berechnet sich die Abkühlung t, um welche das Gas unter die Versuchstemperatur T heruntersank, aus der Beziehung:

$$\frac{t}{T} = \frac{p_2}{P},$$

weil bei der wieder erfolgten Erwärmung von $T - t$ auf T, welche nach Schliessung des Ballons durch die von aussen einströmende Wärme hervorgebracht wurde, der Druck des Gases von P auf $P + p_2$ stieg. Diese Erwärmung geschah bei konstant erhaltenem Volumen; da im Ballon $n = \frac{PV}{RT}$ g-Molekeln (S. 45) enthalten waren, so entsprach sie der Zufuhr von

$$t \frac{PV}{RT} C_v = \frac{p_2 V}{R} C_v \text{ cal.}$$

und muss der oben berechneten, vom Gase geleisteten Arbeit gleich sein, wenn wir letztere ebenfalls in kalorischem Maasse messen:

$$p_1 - p_2 = \frac{p_2}{R} C_v.$$

Diese Gleichung kann zur experimentellen Bestimmung von C_v dienen; multiplizieren wir sie mit der früher (S. 52) abgeleiteten

$$C_p - C_v = R,$$

so wird

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{p_1}{p_1 - p_2}.$$

Infolge des unvermeidlichen Umstandes, dass bereits während des Ausströmens das sich abkühlende Gas den Gefässwänden Wärme entzieht, wird die Abkühlung t und demgemäss auch der für p_2 gefundene Wert, also auch k selber zu klein ausfallen; man drückt jedoch die Fehlerquelle auf ein Minimum herab, wenn man mit möglichst grossen Ballons und möglichst kleinen Druckdifferenzen operiert.

Auf diesem resp. einem nur wenig modifizierten Wege ist von Röntgen (1870) für trockene Luft $k = 1{,}4053$, von Lummer und Pringsheim (1894) $k = 1{,}4015$, von Maneuvrier und Fournier (1896) $k = 1{,}395$ gefunden worden.

2. Bestimmung mit Hilfe der Schallgeschwindigkeit (Dulong; Kundt). Nach einer von Laplace zuerst abgeleiteten Formel ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles u durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$u = \sqrt{\frac{p}{d} k},$$

worin d die Dichte des betreffenden Gases bedeutet. Das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit zweier Gase u_1 und u_2, mit den Dichten d_1 und d_2, beträgt also, gemessen unter gleichen Bedingungen des Drucks,

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{k_1 d_2}{k_2 d_1}},$$

oder, indem wir die Dichten der Gase durch die ihnen bei gleicher Temperatur proportionalen Molekulargewichte ersetzen,

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{k_1 M_2}{k_2 M_1}}\,^{1}).$$

Das Verhältnis zweier Schallgeschwindigkeiten ist nun nach einer von Kundt[2]) angegebenen Methode einer genauen Messung zugänglich.

Fig. 2.

Bringt man durch Anreiben mittels eines schwach angefeuchteten Tuches den in seiner Mitte eingeklemmten Glasstab G (cf. Fig. 2)

[1]) Da Druck und Dichte einander proportional sind, so ist die Schallgeschwindigkeit unabhängig vom Druck; es ist in obiger Formel also nur Gleichheit der Temperatur vorausgesetzt.

[2]) Pogg. Ann. **127.** 497 (1866), **135.** 337 u. 527 (1868).

zum Ansprechen seines Longitudinaltons, so wird die in dem Glasrohr befindliche Luftart in stehende Wellen geraten, welche durch in letzteres eingeführten feinen Staub (Korkpulver, Kieselsäure oder dgl.) dem Auge sichtbar und der direkten Messung zugänglich gemacht werden. Durch Verschieben des das andere Ende des Rohres absperrenden Verschlusses E findet man leicht den Punkt, wo die stehenden Wellen sich am schärfsten abzeichnen; die Messung der Abstände l zweier Knotenpunkte liefert eine der Schallgeschwindigkeit der im Rohre befindlichen Luftart proportionale Grösse.

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen für ein beliebiges Gas vom Molekulargewichte M ergibt sich also aus der gleichen, für atmosphärische Luft bestimmten Grösse (1,400) zu

$$k = 1{,}400\,\frac{M \cdot l_1^{\,2}}{28{,}88\, l_2^{\,2}},$$

wenn l_1 und l_2 die für das betreffende Gas und für Luft unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes gemessenen Knotenabstände bedeuten; anstatt $\frac{M}{28{,}88}$ kann man auch die Dampfdichte einsetzen.

Auf die experimentellen Resultate, welche nach diesen Methoden gewonnen wurden, werden wir später zurückkommen.

Thermodynamik der Gase; zweiter Hauptsatz. Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes wird uns in diesem Falle zwar nichts Neues lehren, weil wir ja aus dem Verhalten eines idealen Gases gegenüber Druck und Temperatur die quantitative Seite dieses Wärmesatzes ableiteten, nachdem wir erkannt hatten, dass man die an einem speziellen Systeme gemachten Erfahrungen ohne weiteres verallgemeinern darf; immerhin ist es belehrend, den umgekehrten Weg zu wandeln und sich davon zu überzeugen, wie die allgemeine Gleichung

$$A - U = T\,\frac{dA}{dT}$$

hier zu handhaben ist.

Der Vorgang, den wir betrachten wollen, sei das Ueberströmen eines Gases aus einem mit Luft erfüllten in einen luftleeren Raum, und zwar wachse das Volumen eines Mols (g-Molekel) von v_1 auf v_2; die Aenderung der Gesamtenergie ist gleich Null (S. 45).

$$U = 0;$$

die bei dem Vorgange zu gewinnende maximale äussere Arbeit A, deren Kenntnis für viele Zwecke erforderlich ist, ist ebenfalls leicht zu finden, denn sie ist nach den S. 50 angestellten Ueberlegungen gleich der Arbeit, deren es zur Kompression eines Mols bei konstanter Temperatur von v_2 auf v_1 bedarf.

Verringern wir das Volumen v eines Gases vom Drucke p um dv, so muss hiebei die Arbeit $p\,dv$ geleistet werden; verringern wir

das Volumen v_2 eines Mols eines beliebigen Gases auf v_1, so ist demgemäss die Arbeit $\int_{v_1}^{v_2} p\,dv$ aufzuwenden. Beachten wir, dass

$$pv = RT,$$

so wird

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT\,ln\,\frac{v_2}{v_1},$$

wo ln den natürlichen Logarithmus bedeutet. Beträgt der Druck des Mols bei den Volumina v_1 und v_2 bezw. p_1 und p_2, so ist nach dem Gesetz von Boyle-Mariotte

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2},$$

und somit ist A gleichzeitig

$$A = RT\,ln\,\frac{p_1}{p_2}.$$

Die maximale äussere Arbeit, die bei der Volumzunahme eines Mols von v_1 auf v_2 eines idealen Gases zu gewinnen ist, oder, wie wir sie auch bezeichnen, die mit diesem Vorgange verknüpfte Abnahme der freien Energie, ist somit

1. nur abhängig von dem Verhältnis des anfänglichen zum schliesslichen Volumen bezw. Drucke, unabhängig vom absoluten Betrage beider Grössen;
2. der absoluten Temperatur proportional;
3. für die verschiedenen Gase gleich gross.

Zur Kompression von n Molekülen bedarf es natürlich der n-fachen Arbeit. Wählen wir als Einheit der Arbeit diejenige, welche geleistet wird, wenn der Druck einer Atmosphäre während einer Volumzunahme um ein Liter wirksam ist, so wird nach dem Früheren (S. 43)

$$A = 0{,}0821\;\; T\,ln\,\frac{v_2}{v_1} = 0{,}0821\;\; T\,ln\,\frac{p_1}{p_2}\text{ Literatmosphären.}$$

Wählen wir hingegen als Einheit der Arbeit, wie vielfach üblich, diejenige, welche geleistet wird, wenn wir ein Gramm um einen Zentimeter gegen die Richtung der Erdanziehung heben, so ist zu beachten, dass der Druck einer Atmosphäre, d. h. einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe, pro Quadratdezimeter

$$100 \times 76 \times 13{,}596 = 103330\text{ g-Gewicht}$$

beträgt, dass daher, wenn dieser Druck das Volumen eines Liters überwindet, obiger Kraft also um die Länge von 10 cm entgegenwirkt, A den Wert annimmt:

$$A = 84800\;\; T\,ln\,\frac{v_2}{v_1}\text{ cmg.}$$

Um schliesslich A in unserem üblichen Energiemaass, der cal.,

zu erhalten, müssen wir letzteren Ausdruck durch das mechanische Wärmeäquivalent dividieren:

$$A = \frac{84\,800}{42\,600} T ln \frac{v_2}{v_1} = 1{,}991\, T ln \frac{v_2}{v_1} \text{ cal.}$$

Beachten wir nun, dass

$$U = 0;\ A = RT ln \frac{v_2}{v_1},\ \frac{dA}{dT} = R ln \frac{v_2}{v_1},$$

so wird die Gleichung des zweiten Hauptsatzes

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

in diesem Falle zur Identität.

Verhalten der Gase bei höherem Druck. Operiert man mit stark komprimierten Gasen, so sind die Gesetze, welche wir bisher kennen gelernt haben, nur mit Vorsicht anzuwenden und verlieren bei sehr hohen Drucken, also bei relativ grosser Dichte, sogar völlig ihre Gültigkeit; geringe Konzentration, also Verteilung der gasförmigen Materie auf ein grosses Volumen, bildet eben die Vorbedingung für das einfache und regelmässige Verhalten der idealen Gase.

Die Kompressibilität stark komprimierter Gase ist von Natterer, Regnault, Cailletet, Andrews und besonders eingehend in neuerer Zeit von Amagat untersucht worden; da das Verhalten stark komprimierter Gase den Anlass zu höchstwichtigen molekular-theoretischen Untersuchungen gegeben hat, so wird im zweiten Buche hierauf ausführlicher zurückzukommen sein. Hier folge nur noch eine von Amagat[1]) mit Stickstoff bei 22° ausgeführte Beobachtungsreihe:

p in Atm.	pv	p in Atm.	pv
1,00	1,0000	126,90	1,0015
27,29	0,9894	168,81	1,0255
46,50	0,9876	208,64	1,0520
62,03	0,9858	251,13	1,0815
73,00	0,9868	290,93	1,1218
80,58	0,9875	332,04	1,1625
90,98	0,9893	373,30	1,2070
109,17	0,9940	430,77	1,2696

Die Kompressibilität ist anfänglich grösser, als dem Boyle-Mariotteschen Gesetze entspricht, erreicht ein Maximum, um dann stark abzunehmen; bei 124 Atmosphären ca. nimmt pv vorübergehend wieder den normalen Wert an. Dies Verhalten ist allgemein.

[1]) Ann. chim. phys. (5) 19. 345 (1880).

Die thermodynamische Behandlung stark komprimierter Gase bietet entsprechende Komplikationen; betrachten wir wieder die Ausdehnung eines Mols eines Gases vom Volumen v_1 auf v_2, so ist bei Anwendung der Gleichung

$$A - U = T\frac{dA}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

zunächst zu beachten, dass U, die Wärmeentwicklung bei Ausdehnung ohne äussere Arbeit, nunmehr nicht gleich Null sein, sondern einen gewissen nicht unbeträchtlichen und zwar (nach Analogie der Verdampfungswärme) meistens negativen Wert besitzen wird; A ist wieder gegeben durch das Integral

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

zu dessen Berechnung man p als Funktion von v im gegebenen Falle experimentell zu bestimmen hat. Schliesslich liefert der erste Hauptsatz für die Aenderung von U mit der Temperatur (S. 9)

$$\frac{dU}{dT} = C_{v_1} - C_{v_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

worin C_v die Molekularwärme beim Volumen v bezeichnet. Differentiation von (1) oder auch direkte Anwendung der S. 26 entwickelten Gleichung liefert

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = T\frac{\partial p}{\partial T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

worin $Q = A - U$ die bei isothermer Ausdehnung unter Arbeitsleistung absorbierte Wärme bedeutet. Gleichung (3) können wir auch in der Form

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v} = -\frac{\partial C_v}{\partial v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3a)$$

schreiben, indem wir $v_2 - v_1$ sehr klein annehmen; nun ist

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = \frac{\partial (A - U)}{\partial v} = p - \frac{\partial U}{\partial v}$$

oder mit (4) kombiniert

$$\frac{\partial U}{\partial v} = p - T\frac{\partial p}{\partial T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

und nach T differenziert

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = -T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2},$$

oder mit Hilfe von (3a)

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Schliesslich liefert die S. 10 entwickelte Gleichung

$$C_p - C_v = \left(p - \frac{\partial U}{\partial v}\right)\frac{\partial v}{\partial T}$$

mit Berücksichtigung von (5)

$$C_p - C_v = T\frac{\partial p}{\partial T}\cdot\frac{\partial v}{\partial T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Wenn auch Anwendungen dieser Gleichungen bisher nur vereinzelt vorliegen[1]), so kann doch nicht bezweifelt werden, dass sie zur Prüfung und Erweiterung von an stark komprimierten Gasen angestellten Experimentaluntersuchungen von hohem Werte sind. — Es sei übrigens betont, dass dieselben Gleichungen für die Kompression homogener, flüssiger oder fester Körper gültig sind.

[1]) Vgl. z. B. Margules, Wiener Sitzungsber. **97.** 1385 (1888), und besonders Amagat, Journ. de Phys. (3) **5.** 114 (1896).

II. Kapitel.

Der flüssige Aggregatzustand.

Allgemeine Eigenschaften der Flüssigkeiten. Verkleinert man durch Erhöhung des äusseren Druckes das einer bestimmten Menge eines einheitlichen Gases zur Verfügung stehende Volum, so steigt der von dem Gase auf die Wände der Umhüllung ausgeübte Druck fortwährend mit der Volumverringerung; operiert man bei einer genügend tief liegenden Temperatur, so tritt plötzlich der Fall ein, dass bei einer weiteren Volumverminderung der Druck keine Zunahme erfährt, sondern konstant bleibt. Gleichzeitig beobachtet man, dass die im Gefässe enthaltene Materie, obwohl noch in allen Punkten von gleicher Zusammensetzung, seinen Inhalt in zweifacher, durch Dichte, Lichtbrechungsvermögen etc. unterschiedener Form erfüllt; aus dem gasförmigen Aggregatzustande ist die Substanz teilweise in einen solchen grösserer Kondensation übergegangen. Doch ist die Fähigkeit des Stoffes, gleichzeitig und nebeneinander in zwei Formen zu existieren, an ganz bestimmte Bedingungen der Temperatur und des äusseren Druckes geknüpft, indem jeder Temperatur ein einziger Druck, der sogenannte „Dampfdruck" (auch Dampftension, Maximalspannung etc. genannt) entspricht, bei welchem Gas und kondensierte Form nebeneinander existieren können, oder, wie man sagt, „miteinander im Gleichgewichte sich befinden". Verkleinern wir diesen äusseren Druck, so geht die gesamte Substanzmenge in den gasförmigen, vergrössern wir ihn, in den kondensierten Aggregatzustand über. Ist alles Gas bei konstantem Drucke kondensiert, so beobachtet man qualitativ bei weiterer Drucksteigerung wieder die gleichen Erscheinungen, wie vor Beginn der Kondensation; einer fortgesetzten Volumverkleinerung entspricht eine weitere Zunahme des Druckes, der jener entgegenwirkt; nur sind die Volumverringerungen, die einer gleichen prozentischen Erhöhung des Druckes entsprechen, jetzt viel geringer, als vor der Kondensation.

Es vermag nun je nach der Natur des Gases bei obiger Versuchsanordnung die Materie in zweifacher, wesentlich voneinander verschiedener Form sich zu kondensieren; sie erscheint entweder, dem Einfluss äusserer Kräfte, speziell der Schwere entzogen, in Kugelgestalt oder in von Ebenen begrenzten Formen als Kristall. Im ersten Falle nennen wir die Substanz flüssig, im zweiten fest. Der flüssige Aggregatzustand teilt mit dem gasförmigen die relativ leichte Verschiebbarkeit der Teilchen; doch ist die Arbeit, welche bei ihrer gegenseitigen Verschiebung, gemessen durch die „innere Reibung", geleistet werden muss und in Gestalt von Wärme erscheint, im flüssigen Zustande immerhin sehr viel bedeutender, wie im gasförmigen. Es ist aber nicht zutreffend, als das dem flüssigen und gasförmigen

gegenüber dem festen Aggregatzustande Gemeinsame den Mangel des Bestrebens, eine bestimmte Form anzunehmen, hinzustellen; vielmehr formt sich eine sich selbst überlassene (etwa in einer zweiten Flüssigkeit von gleicher Dichte suspendierte und so der Wirkung der Schwere entzogene) Flüssigkeit infolge der in ihr wirksamen Kräfte — wir werden sie alsbald als Oberflächenspannung näher kennen lernen — in scharfer Begrenzung zur Kugel. — Auf die besonderen Eigentümlichkeiten des festen Aggregatzustandes werden wir im folgenden Kapitel zu sprechen kommen.

Die Oberflächenspannung. Das den flüssigen Aggregatzustand charakterisierende Bestreben, sich selbst überlassen Kugelgestalt anzunehmen, unter allen Umständen jedoch die freie Oberfläche auf ein Minimum zu reduzieren, lässt sich in anschaulicher Weise nach dem Vorgange von Young (1804) dahin deuten, dass an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten gewisse eigentümliche Kräfte tätig sind. Es verhält sich nämlich die Oberflächenschicht wie ein gedehntes, elastisches Häutchen, welches sich zu kontrahieren strebt; die Kraft, welche senkrecht zu einem Schnitte von 1 cm Länge an der freien Oberfläche angreift, nennt man die „Oberflächenspannung". Ein Streifchen Oberflächenschicht Wasser von der Breite eines Zentimeters strebt z. B. mit der Kraft 0,082 g-Gewichte gleichsam einzuschrumpfen. Im Gegensatz zu dem Verhalten eines elastischen Häutchens ist diese Kraft bei unveränderter Temperatur natürlich unveränderlich, unbeschadet einer Vergrösserung oder Verkleinerung der Oberfläche.

Die absolute Grösse der Oberflächenspannung γ ist auf mehrfache Weise einer direkten Messung fähig: taucht man z. B. eine von der Flüssigkeit benetzte zylindrische Röhre vom Radius ν vertikal in ihre Oberfläche hinein, so wirkt die Oberflächenspannung in einem senkrecht zur Röhre gelegten Schnitte mit der Kraft: Länge des Schnittes $\times$ Oberflächenspannung $= 2\pi\nu . \gamma$. Diese Kraft wird die Flüssigkeit in der Röhre bis zu solcher Höhe emporheben, dass die Wirkung der Schwere sie gerade kompensiert. Es wird somit

$$2\pi\nu\gamma = \nu^2\pi h s,$$

wenn h die Höhe der Flüssigkeitssäule und s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeuten, der rechtsstehende Ausdruck somit das Gewicht der gehobenen Flüssigkeit repräsentiert. Es folgt so die Oberflächenspannung

$$\gamma = \frac{1}{2} h\nu s$$

in lauter direkt bestimmbaren Grössen ausgedrückt.

Dampfspannung und Verdampfungswärme. Bringen wir eine einheitliche Flüssigkeit in ein Vakuum, so findet Verdampfung statt, bis der Druck des entstandenen Gases einen bestimmten Maximalwert, nämlich den der Dampfspannung entsprechenden, erreicht hat.

Dieser Druck wächst mit der Temperatur und zwar fast immer sehr rapide. — Ist ein fremdes (indifferentes) Gas zugegen, so findet Verdampfung in gleicher Weise statt, d. h. bis nunmehr der Partialdruck des entstandenen Dampfes dem Dampfdruck gleich geworden ist (Gesetz von Dalton).

Der Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand unter dem Drucke des gesättigten Dampfes ist mit sehr bedeutender Energieänderung verknüpft; einmal wird hiebei äussere Arbeit geleistet, zweitens Wärme von aussen aufgenommen. Es sei in einem Kolben, in dem ein Stempel gasdicht verschiebbar ist, eine einheitliche Flüssigkeit, bei der also der entwickelte Dampf gleiche Zusammensetzung besitzt wie sie selber, eingeschlossen; der Dampfdruck, den sie bei der betreffenden Temperatur T (in absoluter Zählung) ausübt, betrage p. Wir heben den Stempel nun so weit, dass eine g-Molekel (ein Mol) der Substanz in den Gaszustand übergeht; erfüllt sie als Flüssigkeit das Volumen v', als Gas unter dem Drucke p das Volum v, so wird bei ihrer Verflüchtigung die äussere Arbeit $p\ (v - v')$ geleistet. Ist p nicht zu gross, so wird einerseits v' nur einen sehr kleinen, gänzlich zu vernachlässigenden Bruchteil von v betragen und zweitens können wir die Gasgleichnng in der Form anwenden

$$pv = RT,$$

worin, wie immer, das Volum in Litern und der Druck in Atmosphären gezählt wird. Die äussere Arbeit also, welche bei der Verdampfung eines Mols einer beliebigen Flüssigkeit gewonnen werden kann, beträgt unter diesen Umständen 0,0821 T Literatmosphären oder 1,991 T cal. (S. 52); sie ist unabhängig von der Natur der Flüssigkeit und der absoluten Temperatur proportional.

Zweitens ist die Verdampfung des Mols mit einer Aufnahme von Wärme verknüpft. Die Wärmemenge, welche bei der Verdampfung von 1 g Substanz gebunden wird, heisst die Verdampfungswärme, diejenige, welche bei der Verdampfung eines Mols Substanz gebunden wird, die molekulare Verdampfungswärme. Sie variiert von Substanz zu Substanz; ihre Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich nach den thermochemischen Prinzipien (S. 9) aus dem Unterschiede der spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf in folgender Weise berechnen.

Nach dem eben Besprochenen ist die Abnahme U der Gesamtenergie bei der Verdampfung eines Mols gleich der geleisteten äusseren Arbeit vermindert um die dabei aufgenommene Wärmemenge, nämlich die molekulare Verdampfungswärme λ. Nehmen wir an, dass wir die äussere Arbeit aus den Gasgesetzen berechnen dürfen, so wird

$$U = RT - \lambda$$

und demgemäss

$$\frac{dU}{dT} = R - \frac{d\lambda}{dT} = Mc - C_v,$$

wenn wir mit C_v die Molekularwärme des Dampfes bei konstantem

Volum und mit Mc die Wärmekapazität eines Mols der Flüssigkeit bezeichnen; indem wir nach S. 52 $C_p - C_v = R$ setzen, wird

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_v + R - Mc = C_p - Mc$$

oder wenn l die gewöhnliche Verdampfungswärme bezeichnet,

$$\frac{dl}{dT} = c_p - c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nun ist in allen bisher untersuchten Fällen die spezifische Wärme einer Substanz als Flüssigkeit weit grösser als im Gaszustande; somit nimmt die Verdampfungswärme mit steigender Temperatur ab.

Die spezifische Wärme des flüssigen Benzols fand Regnault zwischen 21 und 71° zu 0,436, diejenige des Benzoldampfes berechnet sich für die Mitteltemperatur (46°) nach S. 49 zu $\frac{6{,}5 + (273 + 46)\,0{,}051}{78} = 0{,}292$; es beträgt also

$$c_p - c = -\,0{,}144;$$

in der Tat fanden Griffiths und Marshall (Phil. Mag. [5] **41**. 1, 1896) für die Verdampfungswärme des Benzols zwischen 20 bis 50°

$$l = 107{,}05 - 0{,}158\,t;$$

die Differenz zwischen 0,144 und 0,158 liegt innerhalb der Beobachtungsfehler. — Die spezifische Wärme des flüssigen Wassers bei 100° beträgt 1,03, diejenige des Wasserdampfes (für konstanten Druck) 0,48; somit müsste hienach die Verdampfungswärme um 1,03 − 0,48 = 0,55 g-cal. pro Grad abnehmen, während Regnault diese Abnahme zu 0,7 bestimmte. Hier ist jedoch zu bemerken, dass Wasserdampf, wahrscheinlich wegen Polymerisierung (Bildung von Doppelmolekülen), von den Gasgesetzen merklich abweicht.

Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie liefert eine wichtige Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und der Aenderung des Dampfdruckes mit der Temperatur; analog wie wir auf S. 55 das Ueberströmen eines Gases in einen luftleeren Raum betrachteten, wollen wir nunmehr auf die Verdampfung eines Gramms Flüssigkeit im Vakuum die Gleichung

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

anwenden; das Volumen, welches der verdampfenden Flüssigkeit zur Verfügung steht, wählen wir gleich der Differenz zwischen den spezifischen Volumina von gesättigtem Dampf V und Flüssigkeit V'; dann wird

$$A = p\,(V - V');\ \frac{dA}{dT} = \frac{dp}{dT}\,(V - V');\ U = p\,(V - V') - l$$

und somit wird

$$l = T\frac{dp}{dT}\,(V - V'), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

eine Gleichung, die zuerst von Clausius abgeleitet wurde und sich auch durch unmittelbare Anwendung der Gleichung S. 26 ergibt.

Für Wasser fand Regnault (1847) die Verdampfungswärme bei 100° zu 536,5. Die Dampfspannung des Wassers beträgt bei 99,5° 746,52, bei 100,5°

773,69 mm (Wiebe, Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes, Braunschweig 1894); somit folgt[1]) für 100°

$$\frac{dp}{dt} = 773{,}69 - 746{,}52 = 27{,}17 \text{ mm} = 0{,}03570 \text{ Atm.}$$

Das spezifische Volum V des gesättigten Wasserdampfes beträgt bei 100° 1,658 Liter (Wüllner und Grotrian, Wied. Ann. 11. 545, 1880); die Dichte ist merklich grösser, als sich aus der theoretischen Dampfdichte des Wassers (0,645 anstatt 0,623 bezogen auf Luft) berechnet. Das spezifische Volum V' des flüssigen Wassers beträgt 0,001 Liter; somit wird

$$V - V' = 1{,}657 \text{ Liter}$$

und

$$l = 373 \,.\, 0{,}03570 \,.\, 1{,}657 = 22{,}065 \text{ Literatmosphären}$$

oder

$$l = 22{,}065 \,.\, 24{,}25 = 535{,}1 \text{ cal.},$$

was mit der Beobachtung (536,5) ausgezeichnet übereinstimmt.

Sehr häufig kann man (wie im obigen Beispiele) V' gegen V vernachlässigen und meistens V mit hinreichender Genauigkeit aus den Gasgesetzen berechnen; das Volum v eines Mols gesättigten Dampfes beträgt

$$v = MV = \frac{RT}{p}$$

und somit wird

$$lM = \lambda = \frac{RT^2}{p}\frac{dp}{dT}$$

oder umgeformt und indem wir R in cal. ausdrücken (S. 52)

$$\lambda = 1{,}991\, T^2 \frac{d\ln p}{dT} \text{ cal.} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

eine für praktische Anwendungen sehr bequeme Fassung.

Innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls $T_2 - T_1$ können wir λ als konstant ansehen; dann lässt sich die passend umgeformte Gleichung (3)

$$d\ln p = \frac{\lambda}{1{,}991} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

über dies Temperaturintervall einfach integrieren, und man erhält so

$$\lambda = \frac{1{,}991\; T_1\, T_2}{T_2 - T_1}\, ln \frac{p_2}{p_1},$$

worin p_2 und p_1 die zu T_2 und T_1 gehörigen Dampfdrucke bezeichnen. Führen wir gewöhnliche Logarithmen ein, so wird

$$\lambda = 1{,}991 \,.\, 2{,}303 \frac{T_1\, T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Für Benzol fanden Kahlbaum und v. Wirkner (Dampfspannkraftmessungen, II, S. 17, Basel 1897) in guter Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen von Regnault und Young

$$T_1 = 273 + 20, \quad p_1 = 75{,}0 \text{ mm}$$
$$T_2 = 273 + 30, \quad p_2 = 118{,}0 \text{ mm},$$

[1]) Wegen der für solche Fälle wichtigen Ermittlung von Differentialquotienten aus Tabellen vgl. z. B. Nernst und Schönflies, Einleitung in die math. Behandl. der Naturw. 2. Aufl. München 1898, S. 266 ff.

woraus für die molekulare Verdampfungswärme λ 8010 cal. folgt, während sich für die mittlere Temperatur (273 + 25) aus den S. 62 angeführten Messungen ($C_6H_6 = 78$)

$$(107{,}05 - 0{,}158 \,.\, 25)\ 78 = 8040$$

ergibt. Für die Temperaturen

$$T_1 = 273 + 70, \quad p_1 = 546{,}5$$
$$T_2 = 273 + 80, \quad p_2 = 750{,}0$$

folgt der berechnete Wert 7640, der beobachtete 7426; die nicht unbeträchtliche Differenz ist darauf zurückzuführen, dass bei grösseren Drucken Benzoldampf eine merklich grössere Dichte besitzt, als den Gasgesetzen entspricht.

Gestalt der Dampfdruckkurve. Die Frage, wie sich der Dampfdruck einer Flüssigkeit mit der Temperatur ändert, oder welches, mit anderen Worten, die Gestalt der Dampfdruckkurve ist, war der Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen; es ergab sich zunächst rein empirisch das Resultat, dass der Dampfdruck stets mit der Temperatur, und zwar rapide, ansteigt, und es ist demgemäss die Dampfdruckkurve eine konvex nach unten stark gekrümmte Kurve. Ihr oberes Ende findet sie beim kritischen Punkte (s. w. u.), ihr unteres aller Wahrscheinlichkeit nach erst beim absoluten Nullpunkt, woselbst die Gase aufhören, existenzfähig zu sein, und der Dampfdruck dementsprechend auf Null heruntersinken muss. Wählt man umgekehrt den Dampfdruck als Abszisse und die dazu gehörige Temperatur als Ordinate, so erhält man die Siedekurve der Flüssigkeit.

Die Zahl der Versuche, ein allgemeines Gesetz ausfindig zu machen, welches die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom äusseren Drucke mit befriedigender Genauigkeit zum Ausdruck bringt, ist ausserordentlich gross. Theoretisch ist dies Problem bis zum gewissen Grade durch die oben abgeleitete Formel von Clausius

$$l = T \frac{dp}{dT} (V - V')$$

insofern gelöst, als mittels dieser Formel die Aenderung der Siedetemperatur mit dem äusseren Druck sich in aller Strenge und zweifellos mit der grössten Genauigkeit berechnen lässt, wenn die Verdampfungswärme und das spezifische Volum der Flüssigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sind und ferner das Volumen des Dampfes aus Temperatur und Druck (z. B. mittels einer geeigneten Zustandsgleichung) berechnet werden kann. Ist nämlich für einen Temperaturpunkt der Dampfdruck p_0 bekannt, so kann man den dazu gehörigen Wert von V und somit auch aus obiger Gleichung $\frac{dp}{dt}$ berechnen. Für eine nur wenig, etwa um Δt, höhere Temperatur beträgt dann der Dampfdruck $p_0 + \Delta t \left(\frac{dp}{dt}\right)_{p = p_0}$ und man kann hierfür nun ebenfalls den entsprechenden Wert von V finden, aufs neue die obige Formel anwenden u. s. w. Es ist so also möglich, die Dampfdruckkurve successive zu berechnen.

Wenn auf den Dampf die Gasgesetze anwendbar sind, so wird nach S. 63

$$\lambda = R T^2 \frac{d \ln p}{d T} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Setzen wir ferner nach S. 62

$$\frac{d \lambda}{d T} = C_p - C \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

worin C_p die Molekularwärme des Dampfes bei konstantem Druck und $C = Mc$ die Molekularwärme der Flüssigkeit bedeutet, so können wir für ein Temperaturintervall, in welchem C_p und C als konstant angesehen werden können, (2) integrieren und demgemäss λ als linear mit der Temperatur veränderlich annehmen:

$$\lambda = \lambda_0 - (C - C_p) T \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

(1) und (3) gibt

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{\lambda_0}{R T^2} - \frac{C - C_p}{R T},$$

woraus durch Integration

$$\ln p = - \frac{\lambda_0}{R T} - \frac{C - C_p}{R} \ln T + \text{konst.}$$

folgt.

Umgeformt wird

$$p = A e^{-\frac{B}{T}} T^{-\frac{C - C_p}{R}},$$

worin also A und B Konstanten sind, die mit Hilfe zweier zusammengehöriger Werte von p und T berechnet werden können. Diese Gleichung empfiehlt sich für die Benutzung nicht zu grosser Temperaturintervalle bei hinreichender Entfernung vom kritischen Punkt. (Eine Anwendung siehe bei Hertz, Wied. Ann. **17.** 193, 1882; Ges. Abh. Bd. I S. 215.)

Im allgemeinen wird man freilich mangels geeigneter Daten von der in der Regel überdies recht umständlichen thermodynamischen Berechnung der Dampfdruckkurve Abstand nehmen. — Eine andere, allerdings ebenfalls in der Anwendung ziemlich diffizile Methode, Dampfdruckkurven zu berechnen, werden wir bei Besprechung der Theorie von van der Waals (Buch II Kap. 2) kennen lernen.

Wichtige und für die direkte Anwendung sehr brauchbare Ergebnisse hat der Vergleich der Dampfspannungskurven verschiedener Stoffe geliefert. Nachdem eine solche bereits von Dalton angeregt war[1]), haben sich in der Tat augenfällige Regelmässigkeiten ergeben, als man die Siedetemperatur nicht vom gewöhnlichen, sondern vom absoluten Nullpunkte an zählte. Wie nämlich Ramsay und Young[2]), deren ausgedehnte Untersuchungen über die Verdampfung von Flüssigkeiten in vieler Hinsicht wichtige Erkenntnis brachten, an zahlreichen Beispielen nachweisen konnten, ist das Verhältnis der zum gleichen Druck gehörigen absoluten (d. h. von -273^0 an gezählten) Siedetemperaturen zweier chemisch verwandter Stoffe nahe konstant; beim Vergleich chemisch sehr verschiedener Stoffe ändert sich obiges Verhältnis der Temperatur proportional.

[1]) Vgl. hiezu auch Dühring, Wied. Ann. **11.** 163 (1880), **52.** 556 (1894); ferner die Kritik der Dühringschen Regel, Kahlbaum und v. Wirkner, Ber. deutsch. chem. Ges. **27.** 3366 (1894).

[2]) Phil. Mag. (5) **20.** 515, **21.** 33. 135, **22.** 32; Zeitschr. physik. Chem. **1.** 249 (1887); vgl. ferner S. Young, Phil. Mag. (5) **34.** 510 (1892) und auch Groshans, Wied. Ann. **6.** 127 (1879).

In der folgenden Tabelle, deren Zahlen den Messungen Schumanns[1]) entnommen sind, finden sich die absoluten Siedetemperaturen, welche den darüber stehenden Drucken entsprechen, für eine Anzahl Ester, also chemisch sehr nahe stehender Stoffe angeführt:

Substanz	T_1 760 mm	T_2 200 mm	$\frac{T_1}{T_2}$
Methylformiat	305,3	273,7	1,115
Methylacetat	330,5	296,5	1,115
Methylpropionat . . .	352,9	316,7	1,114
Methylbutyrat	375,3	336,9	1,114
Methylvalerat	389,7	350,2	1,113
Aethylformiat	327,4	293,1	1,117
Aethylacetat	350,1	314,4	1,114
Aethylpropionat . . .	371,3	333,7	1,113
Aethylbutyrat	392,9	352,2	1,116
Aethylvalerat	407,3	365,3	1,115
Propylformiat	354,0	318,0	1,113
Propylacetat	373,8	336,1	1,112
Propylpropionat . . .	395,2	355,0	1,113
Propylbutyrat	415,7	374,2	1,111
Propylvalerat	428,9	385,6	1,112

Nach der Regel von Ramsay und Young muss das Verhältnis der in einer Vertikalkolumne befindlichen Siedetemperaturen zweier beliebigen Stoffe gleich sein; bildet man daher die Quotienten $\frac{T_1}{T_2}$, so muss sich für alle ein fast konstanter Wert ergeben, was die letzte Kolumne in der Tat auf das schlagendste bestätigt.

Auf andere Verhältnisse stösst man, wie schon erwähnt, beim Vergleich der Siedekurven zweier chemisch sehr verschiedener Stoffe, wie z. B. Quecksilber und Wasser. In der folgenden Tabelle sind einige zum Drucke p gehörige Siedetemperaturen (in absoluter Zählung) aufgeführt:

p	T		Verhältnis
	Hg	H_2O	
34,4	495,15	304,5	1,6262
157,15	553,2	334,2	1,6553
760,83	631,68	373,03	1,6934
2904,5	721,0	415,36	1,7359

Das Verhältnis zweier zum gleichen Drucke gehöriger Siedetemperaturen ist hier keineswegs konstant, sondern steigt mit der Tem-

[1]) Wied. Ann. 12. 58 (1881).

peratur an; berechnet man jedoch die Zunahme jenes Verhältnisses, dividiert durch die dazu gehörige Siedepunktserhöhung des Wassers, so findet man für die drei Intervalle obiger Tabelle

0,00098, 0,00098, 0,00100,

d. h. es wächst das Verhältnis der zum gleichen Drucke gehörigen absoluten Siedetemperaturen linear mit der Temperatur; man kann also die absolute Siedetemperatur T des Quecksilbers für einen beliebigen Druck aus der des Wassers T_0 beim gleichen Druck aus der Gleichung

$$T = 1{,}6934\ T_0 + 0{,}00098\ (T_0 - 373)$$

berechnen; darin ist $1{,}6934 = \frac{T}{T_0}$, wenn $T_0 = 373$, der Dampfdruck also dem einer Atmosphäre gleich wird.

Siedepunkt. Von der Oberfläche einer Flüssigkeit steigt immer Dampf empor, ausser wenn der Partialdruck des Dampfes grösser oder gleich der Tension der Flüssigkeit ist; im ersteren Falle findet umgekehrt Kondensation statt und nur im letzteren besteht Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit. Auf ihrer Oberfläche lastet also stets ein Druck, der nach dem Daltonschen Gesetz gleich der Summe von dem Partialdrucke des Dampfes und des sonst anwesenden Gases ist. Erhitzt man aber die Flüssigkeit so hoch, bis ihr Dampfdruck den auf ihr lastenden äusseren Druck zu übersteigen beginnt, so entwickeln sich in ihrem Innern Dampfblasen und man beobachtet die Erscheinung des Siedens; die Temperatur, auf welcher mindestens die Flüssigkeit erhalten werden muss, um im dauernden Sieden zu verharren, bezeichnet man als den zu dem betreffenden Druck gehörigen Siedepunkt. Der zum Normaldruck von 760 mm gehörige heisst der „normale Siedepunkt" oder auch „Siedepunkt" schlechthin; seine experimentelle Bestimmung ist so einfach und wird so häufig ausgeführt, dass ein Eingehen darauf wohl unterbleiben darf; nur über die Berechnung einer wichtigen Korrektion sei einiges bemerkt.

Eine solche muss nämlich wegen des Umstandes angebracht werden, dass der beim gerade herrschenden Atmosphärendruck gemessene Siedepunkt auf den Normaldruck reduziert werden muss. Die Aenderung dT, welche der Siedepunkt durch eine Variation des Druckes um dp erfährt, lässt sich zwar theoretisch aus der Formel von Clausius (S. 62)

$$dT = T\frac{V - V'}{l}\,dp$$

berechnen; da aber die Verdampfungswärme l in der Regel nicht bekannt sein wird, so ist ein neuerdings von Crafts (Ber. deutsch. chem. Ges. **20.** 709, 1887) angegebenes Verfahren vorzuziehen, welches auf der von Ramsay und Young (S. 65) aufgefundenen Siedepunktsregelmässigkeit basiert, dass nämlich die zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch nahe verwandter Stoffe in einem konstanten Verhältnis stehen. In der folgenden Tabelle sind die durch die absolute Siedetemperatur beim Normaldruck des betreffenden Stoffes dividierten Siedepunktsänderungen verzeichnet, welche einer Druckänderung um 1 mm Hg entsprechen (berechnet aus der Siedepunktsänderung, welche die Stoffe durch Aenderung des Druckes von 720 bis auf 740 mm erfahren):

Wasser	0,000100	Schwefelkohlenstoff	0,000129
Aethylalkohol	0,000096	Aethylenbromid	0,000118
Propylalkohol	0,000096	Benzol	0,000122
Amylalkohol	0,000101	Chlorbenzol	0,000122
Methyloxalat	0,000111	m-Xylol	0,000124
Methylsalicylat	0,000125	Brombenzol	0,000123
Phthalsäureanhydrid	0,000119	Terpentinöl	0,000131
Phenol	0,000109	Naphthalin	0,000121
Anilin	0,000113	Diphenylmethan	0,000125
Aceton	0,000117	Bromnaphthalin	0,000119
Benzophenon	0,000111	Anthracen	0,000110
Sulfobenzid	0,000104	Triphenylmethan	0,000110
Anthrachinon	0,000115	Quecksilber	0,000122

Hat man den Siedepunkt eines Stoffes bei einem vom Normaldruck abweichenden bestimmt, so korrigiert man ihn annähernd, berechnet durch Addition von 273 die absolute Siedetemperatur und wählt nun unter den obenstehenden Stoffen den ähnlichsten. Der beistehende Faktor wird mit der absoluten Siedetemperatur multipliziert, wodurch man die Korrektion erhält, die pro Millimeter Abweichung vom Normaldruck an der Beobachtung anzubringen ist.

Die kritischen Erscheinungen. Erhitzt man eine mit ihrem gesättigten Dampfe in Berührung befindliche Flüssigkeit, so nimmt die Dichte des gesättigten Dampfes sehr schnell zu, weil die Dampftension mit der Temperatur rapide ansteigt; die Flüssigkeit selber, welche sich infolge der Temperaturerhöhung ausdehnt, vermindert umgekehrt fortwährend ihre Dichte. Es fragt sich nun, ob ein Punkt existiert, in welchem Dichte von Flüssigkeit und gesättigtem Dampfe einander gleich werden. Die Untersuchung dieser Frage führte zur Entdeckung der kritischen Erscheinungen, welche von massgebender Bedeutung für unsere Auffassung der Natur des flüssigen Aggregatzustandes überhaupt geworden sind.

Wie nämlich Cagniard de la Tour[1]) entdeckte und Andrews[2]) später eingehend untersuchte, beobachtet man beim Komprimieren von Gasen oder beim Erhitzen von in einem Gefäss eingeschlossenen Flüssigkeiten Folgendes. Komprimiert man ein Gas, z. B. Kohlensäure, so teilt sich der anfänglich homogene Inhalt bei genügend hohem Druck und genügend tiefer Temperatur in zwei, durch eine scharfe Trennungsfläche geschiedene, homogene Teile, es ist mit anderen Worten teilweise Verflüssigung eingetreten. Der Druck, bei dem sie eintritt, entspricht natürlich der Maximalspannung der ausgeschiedenen Flüssigkeit, und er wächst demzufolge mit der Temperatur sehr bedeutend. Es entsteht nun die Frage, ob bei jeder Temperatur, genügend hohem Drucke gegenüber, Verflüssigung eintritt, eine Frage, die durch die Versuche der obengenannten Forscher in verneinendem Sinne entschieden ist. Unterhalb 30,9° ist z. B. Kohlensäure durch Anwendung von Drucken von etwa 70 Atmosphären in den flüssigen Aggregatzustand überführbar; oberhalb jener

[1]) Ann. chim. phys. (2) **21.** 121. 178, **22.** 411 (1821).
[2]) Transact. of Royal. Soc. **159.** 583 (1869).

Temperatur kann man den Druck beliebig steigern, ohne dass der Gasinhalt inhomogen wird und Verflüssigung stattfindet.

Erwärmt man umgekehrt ein mit flüssiger und gasförmiger Kohlensäure beschicktes Glasrohr, so findet allmähliche Verdampfung statt, weil der Dampfdruck der flüssigen Kohlensäure schneller zunimmt als der Druck in dem gasförmigen Teile infolge der Temperatursteigerung. Bei 30,9° aber, wo der Dampfdruck auf 70 Atmosphären gestiegen ist, findet Verdampfung der gesamten Flüssigkeitsmenge statt, indem der Meniskus, der die Flüssigkeit vom Gase trennte, nachdem er bereits immer flacher zu werden begonnen hatte, bei dieser Temperatur völlig verschwindet und der Rohrinhalt homogen wird. Kühlt man ab, so erscheint bei der gleichen Temperatur ein Nebel, der sich alsbald als Flüssigkeit auf dem Boden sammelt.

Diese ungemein merkwürdigen Erscheinungen nennt man die „kritischen". Die Temperatur, oberhalb derer die Flüssigkeit aufhört, existenzfähig zu sein, heisst die „kritische Temperatur" (auch „absoluter Siedepunkt"), die Dampfspannung der Flüssigkeit in diesem Punkte der „kritische Druck" und ihr spezifisches Volumen „das kritische Volumen". Diese drei Grössen sind die jeder einheitlichen Flüssigkeit eigentümlichen kritischen Daten, welche, wie später (Buch II Kap. 2) gezeigt werden wird, für das ganze Verhalten der Gase und Flüssigkeiten charakteristisch sind.

Die kritischen Erscheinungen ermöglichen es, eine Flüssigkeit auf kontinuierlichem Wege, d. h. ohne dass sie während der Verwandlung durch teilweise Verdampfung inhomogen wird, in ein Gas und umgekehrt überzuführen. Man erwärmt eine Flüssigkeit bis über die kritische Temperatur, indem man fortwährend den äusseren Druck grösser als ihren Dampfdruck und schliesslich grösser als ihren kritischen Druck erhält; lässt man nun eine Vergrösserung des Volumens eintreten, so bleibt die ursprünglich flüssige Masse homogen bis zu beliebiger Verdünnung; sie ist also in eine gasförmige stetig übergeführt worden. Um umgekehrt ein Gas kontinuierlich in eine Flüssigkeit überzuführen, braucht man seine Temperatur nur über die kritische zu steigern, während man seinen Druck immer kleiner als zur Kondensation erforderlich erhält, hierauf bis über den kritischen Druck zu komprimieren und unter die kritische Temperatur abzukühlen, während man den äusseren Druck immer grösser erhält, als der Maximalspannung der Flüssigkeit entspricht; lässt man nun wiederum eine Vergrösserung des Volumens eintreten, so wird die ursprünglich gasförmige Masse inhomogen, sie entsendet Dampf und ist also als eine Flüssigkeit anzusprechen.

Die Bezeichnung „absoluter Siedepunkt" rührt von Mendelejeff[1]) her; da man aber hierunter gewöhnlich den von −273° an gezählten Siedepunkt einer Flüssigkeit versteht, so kann sie zu Verwechslungen Anlass geben und es ist daher der Benennung „kritische Temperatur"

[1]) Lieb. Ann. 119. 1 (1861).

der Vorzug zu geben, umsomehr, als sie neuerdings allgemein angenommen worden ist.

Wegen der Ergebnisse der Messungen der kritischen Daten, die man Cagniard, Andrews, Pawlewski, Dewar u. a., in neuester Zeit besonders Ramsay und Young verdankt, sei auf die sehr vollständige Zusammenstellung verwiesen, die Heilborn[1]) erbracht hat. Hier will ich nur noch einen einfachen Vorlesungsversuch erwähnen, den ich für besonders lehrreich zur Demonstration der kritischen Erscheinungen halte. Ein starkwandiges, teilweise mit flüssiger, schwefliger Säure erfülltes Glasrohr befindet sich in einem weiteren, mit Paraffin beschickten Probierrohre. Wenn man letzteres in etwas schräger Stellung seitlich mit dem Bunsenbrenner vorsichtig erwärmt, so dass der obere Teil des inneren Röhrchens über die kritische Temperatur der schwefligen Säure (155,4°) erhitzt wird, während der untere erheblich kälter, etwa von nicht geschmolzenem Paraffin umgeben, bleibt, so verschwindet der Meniskus. Unter diesen Bedingungen haben wir im oberen Teile des Röhrchens unzweifelhaft gasförmige, im unteren unzweifelhaft flüssige schweflige Säure, aber nirgends sieht man eine Trennungsfläche; somit zeigt dieser Anblick, wie Flüssigkeit und Gas durch den Umweg über den kritischen Punkt kontinuierlich ineinander übergehen. — Man tut übrigens gut, sich bei Ausführung des Versuches durch eine Glasscheibe gegen Explosionsgefahr zu schützen.

Wenn die benutzten Substanzen nicht völlig rein sind, so wird im allgemeinen der Dampf eine andere Zusammensetzung haben als die Flüssigkeit, und da in diesem Falle infolge der Langsamkeit der Diffusion sich der normale Gleichgewichtszustand nur ganz allmählich einstellt, so wird, wenn man nicht sehr sorgfältig operiert, der Meniskus beim Erwärmen bei einer anderen Temperatur verschwinden, als er beim Abkühlen wieder erscheint. Einige Forscher haben sich in neuester Zeit durch solche Beobachtungen so sehr täuschen lassen, dass sie sogar die Existenz eines wohl definierten kritischen Punktes in Abrede stellten. Die exakt durchgeführten Versuche von Ramsay (Zeitschr. phys. Chem. **14.** 486, 1894). Young (Transact. of Chem. Soc. 1897, S. 446), Villard (Ann. chim. phys. [7] **10.** 387, 1897) haben jeden Zweifel beseitigt.

III. Kapitel.

Der feste Aggregatzustand[2]).

Allgemeine Eigenschaften der festen Körper. Kondensieren wir einen im gasförmigen Aggregatzustande befindlichen Stoff bei genügend tiefer Temperatur — unterhalb seiner Schmelztemperatur — oder kühlen wir eine flüssige Substanz bis zu ihrem Erstarrungspunkte ab, so erscheint die Materie im festen Aggregatzustande. Mit dem flüssigen im Gegensatz zum gasförmigen hat dieser die Eigentüm-

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **7.** 601 (1891); vgl. auch die Zusammenstellung von Olszewski, Phil. Mag. (5) **39.** 188 (1895).

[2]) Bei Abfassung des kristallographischen Teiles dieses Kapitels hatte ich mich der werten Mitarbeiterschaft von Herrn Professor Dr. Pockels zu erfreuen.

lichkeit gemeinsam, dass einer Volumveränderung durch allseitigen Druck ausserordentlich grosse Kräfte widerstehen; als eine dem festen Aggregatzustande allein zukommende Eigenschaft aber ist hervorzuheben, dass auch einer Formveränderung ohne Kompression die sogenannten elastischen Kräfte entgegenwirken. Arbeit, die als Wärme wieder zum Vorschein kommt, muss bei einer Formveränderung zwar auch bei den Gasen und Flüssigkeiten infolge ihrer inneren Reibung geleistet werden; aber bei den festen Körpern kommt noch hinzu, dass bei einer gegenseitigen (nicht zu grossen) Verschiebung der einzelnen Teile das System in einen Spannungszustand gebracht wird, welcher einem (bedeutenden) Vorrat an potentieller Energie entspricht. Hört die Wirkung der deformierenden Kräfte auf, so nimmt der Körper wieder seine ursprüngliche Gestalt an.

Schmelzpunkt und Druck. In ähnlicher Weise, wie bei gegebener Temperatur ein Stoff nur bei einem bestimmten äusseren Drucke im flüssigen und gasförmigen Zustande koexistieren kann, ist ein fester Stoff mit seinem geschmolzenen Produkte nur bei ganz bestimmten zusammengehörigen Werten des Druckes und der Temperatur im Gleichgewicht. Quantitativ finden wir den Unterschied, dass während der Siedepunkt sehr stark, der Schmelzpunkt nur so wenig mit dem äusseren Drucke variiert, dass man für praktische Zwecke fast immer von dieser Veränderlichkeit absehen kann und lange Zeit sie nicht beachtete.

Erst 1850 wurde sie von William Thomson beim Wasser nachgewiesen, nachdem James Thomson ihre Grösse theoretisch vorausgesagt hatte; es lässt sich nämlich der Schmelzprozess ganz ähnlich wie die Verdampfung thermodynamisch behandeln.

Die maximale Arbeit, die bei der Verflüssigung eines g einer festen Substanz gewonnen werden kann, ist offenbar gleich dem Produkt aus der Volumzunahme $V - V'$ (V = spezif. Volum der verflüssigten, V' = spezif. Volum der gefrorenen Substanz) und dem Drucke p, bei dem beide Aggregatzustände miteinander im Gleichgewicht sind; somit wird

$$A = p\,(V - V') \text{ und } dA = dp\,(V - V').$$

Die Abnahme der Gesamtenergie U ist gleich der geleisteten Arbeit A, vermindert um die aufgenommene Wärmemenge r, die sogenannte Schmelzwärme,

$$U = p\,(V - V') - r,$$

deren Aenderung mit der Temperatur (S. 9) sich (unter Vernachlässigung der sehr geringfügigen äusseren Arbeit) berechnet zu

$$-\frac{dU}{dT} = \frac{dr}{dT} = c' - c'',$$

worin c' und c'' die spezifischen Wärmen der Substanz im flüssigen und im festen Zustande bedeuten; die spezifische Wärme des Eises beträgt

0,5, die des flüssigen Wassers 1,0, somit nimmt die Schmelzwärme des Eises pro Grad Temperaturerhöhung um $1{,}0 - 0{,}5 = 0{,}5$ cal. zu.

Die Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

nimmt also in unserem Falle die Form an

$$p(V - V') + r - p(V - V') = T(V - V') \frac{dp}{dT}$$

oder

$$r = T(V - V') \frac{dp}{dT},$$

wie auch durch direkte Anwendung der zweiten Gleichung auf S. 26 sich ergibt; umgeformt wird

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V - V')}{r}.$$

Einer Erhöhung des Druckes entspricht somit ein positiver Wert von dT, d. h. ein Steigen des Schmelzpunktes, wenn $V - V'$ positiv, d. h. wenn der Uebergang in den flüssigen Zustand mit einer Volumzunahme verbunden ist, dagegen ein Sinken des Schmelzpunktes, wenn der betrachtete Körper sich beim Schmelzen zusammenzieht, wie dies beim Eise der Fall ist.

Führt man für Wasser die Rechnung durch, so ist $T = 273°$, $V = 0{,}001$ und $V' = 0{,}001091$ Liter zu setzen, die Schmelzwärme r beträgt 80,3 cal., ist also einer Arbeit von

$$r = \frac{80{,}3}{24{,}25} \text{ Literatmosphären}$$

äquivalent, und somit wird

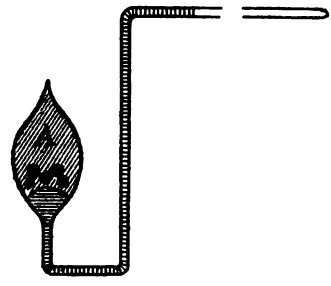
$$\frac{dT}{dp} = -0{,}0077°,$$

d. h. einer Steigerung des äusseren Druckes um eine Atmosphäre entspricht ein Sinken des Gefrierpunktes von Wasser um 0,0077°. In der Tat konstatierte William Thomson (1851), dass bei einer Erhöhung des äusseren Druckes um 8,1 und 16,8 Atmosphären die Temperatur des schmelzenden Eises von 0° auf $-0{,}059$ und $-0{,}129°$ sank, während sich nach obiger Formel $-0{,}062$ und $-0{,}127°$ berechnet. Dass umgekehrt bei Substanzen, welche mit Volumvermehrung sich verflüssigen, der Schmelzpunkt durch Anwendung äusseren Druckes erhöht wird, ist von Bunsen (1857) am Walrat und Paraffin gezeigt worden. Neuerdings haben Battelli[1]) und Demerliac[2]) die Thomsonsche Formel an einer Anzahl organischer Verbindungen gut bestätigt gefunden, ferner hat L. E. O. de Visser[3]) die Aenderung des Schmelz-

[1]) Atti del R. Ist. Ven. (3) **3.** 1886.
[2]) Compt. rend. **124.** 75 (1897).
[3]) Dissertation Utrecht, 1892; ref. Zeitschr. physik. Chem. **9.** 767 (1892).

punktes mit dem Druck bei der Essigsäure mit sehr grosser Genauigkeit zu messen verstanden, indem er nicht, wie vorher geschehen, die zu einem bestimmten Druck gehörige Schmelztemperatur, sondern den zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Druck beobachtete. Der einfache, von Visser benützte Apparat, welchen er als „Manokryometer" bezeichnet, besteht in einem grossen umgekehrten, dickwandigen Thermometer, dessen Kapillare nach aufwärts und dann horizontal gebogen ist (Fig. 3). Je nach der Temperatur des umspülenden Bades wird sich von selbst derjenige Druck herstellen, bei welchem die in A befindliche, teils feste, teils flüssige Substanz miteinander im Gleichgewichte sich befindet; zur Messung dieses Druckes dient das von der mit Quecksilber beschickten Kapillare gebildete geschlossene Manometer. Visser fand so durch direkte Messung

Fig. 3.



$$\frac{dT}{dp} = 0{,}02435^0,$$

während die Schmelzwärme sich zu 46,42 cal., der Schmelzpunkt T zu $273 + 16{,}6 = 289{,}6^0$ und die Volumzunahme $V - V'$ zu 0,0001595 Liter ergab, woraus sich

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}0242^0$$

berechnet; die Uebereinstimmung ist vorzüglich.

In neuester Zeit ist der Einfluss des Druckes innerhalb eines sehr weiten Gebietes von G. Tammann[1]) in einer Reihe von Arbeiten untersucht worden. Die Schmelzkurve des Benzols wurde bis zu Drucken über 3000 Atmosphären gemessen; ferner wurde die Schmelzwärme direkt kalorimetrisch bestimmt und als konstant innerhalb der Fehlergrenzen von ca. 1 % zwischen 1 und 1200 Atmosphären gefunden. Schliesslich wurden die Volumänderungen $V - V'$ in ihrer Abhängigkeit vom Druck längs der Schmelzkurve ermittelt. Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse; der Druck p ist in kg pro cm^2, $V - V'$ in ccm pro 1 g Substanz angegeben.

t	p	$V - V'$	$\frac{r}{ln}$
5,43	1	0,1307	29,2
10,12	161	0,1272	30,0
20,13	533	0,1118	29,6
29,59	925	0,1053	30,9
42,06	1455	0,0919	30,6
55,02	2040	0,0770	29,0
66,00	2620	0,0738	30,6
77,96	3250	0,0693	31,8

[1]) Ann. d. Physik 8. 161 (1900).

Zur theoretischen Berechnung von r nach obenstehender Formel wurde eine Interpolationsformel aus den obigen Beobachtungsdaten abgeleitet:

$$p = 34{,}4\ (T - 5{,}43) + 0{,}150\ (T - 5{,}43)^2;$$

daraus wurde $\frac{dp}{dT}$ abgeleitet und r für die verschiedenen Temperaturen berechnet; im völligen Einklang mit der direkten Messung zeigte sich die Schmelzwärme längs der Schmelzkurve konstant; das Mittel aus den berechneten Werten (30,0) ist in guter Uebereinstimmung mit dem Mittel aus den direkten kalorimetrischen Messungen (30,4).

Die Erscheinung, dass $V - V'$ auf der Schmelzkurve stark abnimmt, während r konstant bleibt, scheint allgemein zu sein und weist darauf hin, dass beide Grössen jedenfalls nicht im gleichen Punkte durch Null gehen.

Dampfdruck fester Stoffe. Jedem festen Stoffe kommt ebenso wie einer Flüssigkeit bei gegebener Temperatur ein bestimmter Dampfdruck zu, wenn derselbe allerdings auch häufig so ausserordentlich klein ist, dass er sich einer direkten Messung entzieht. Die Verflüchtigung eines festen Stoffes nennt man Sublimation; allmähliche Sublimation findet, wie die Verdunstung, bei einer mit der freien Atmosphäre in Berührung befindlichen festen Substanz unter allen Umständen statt, aber sie wird rapide, wenn der „Sublimationsdruck" den Atmosphärendruck überschreitet. Liegt dieser dem Siedepunkt flüssiger Stoffe vergleichbare Punkt unter dem Schmelzpunkt der Substanz, so wird sie, offen erhitzt, sublimieren, ohne zu schmelzen; nur wenn man die Substanz im geschlossenen Gefäss erwärmt, wird es möglich sein, sie bis auf die Schmelztemperatur zu erhitzen und so Verflüssigung zu erzielen. Gewöhnlich aber ist der Sublimationsdruck fester Substanzen beim Schmelzpunkt viel kleiner als der Atmosphärendruck.

Die „Sublimationswärme" s (Wärmemenge, die bei der Verflüchtigung von 1 g fester Substanz absorbiert wird) lässt sich auf dem gleichen Wege aus der Aenderung der Dampfspannung mit der Temperatur $\frac{dp}{dT}$ und den spezifischen Volumina V und V' des Dampfes und der Substanz ableiten, den wir zur Berechnung der Verdampfungswärme S. 62 einschlugen, weil es für die daselbst angestellten Ueberlegungen gleichgültig ist, ob ein fester oder flüssiger Stoff verdampft; somit wird

$$s = T \frac{dp}{dT} (V - V').$$

Wegen der Kleinheit des Dampfdrucks fester Körper ist V' gegen V zu vernachlässigen.

Beim Schmelzpunkt ist die Sublimationswärme gleich der Schmelzwärme + Verdampfungswärme der geschmolzenen Substanz

$$s = r + l = T \frac{dp}{dT} V;$$

für die Verdampfung gilt ferner

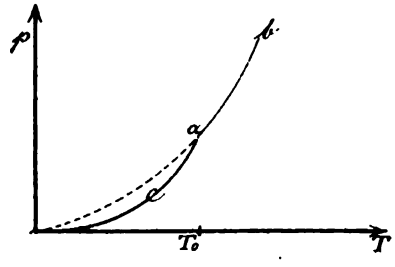
$$l = T \frac{dP}{dT} V,$$

wenn wir mit P den Dampfdruck der flüssigen Substanz in der Nähe des Schmelzpunkts bezeichnen. Die Subtraktion beider Gleichungen gibt

$$r = TV\left(\frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT}\right).$$

Der in der Klammer befindliche Ausdruck hängt offenbar von dem Winkel ab, den die Druckkurven der festen und der geschmolzenen Substanz beim Schmelzpunkte bilden. Nun muss aber gleichzeitig beim Schmelzpunkte als demjenigen Punkte, in welchem feste und geschmolzene Substanz miteinander im Gleichgewichte sind, für beide Zustände der Dampfdruck der gleiche sein; andernfalls würde ein isothermer Destillationsprozess zu stande kommen, der mit Aufzehrung desjenigen Zustandes endigte, welcher den grösseren Dampfdruck besitzt, d. h. die beiden Aggregatzustände wären nicht im Gleichgewichte. Somit kreuzen sich die Druckkurven der festen und flüssigen Substanz im Schmelzpunkte T_0, wie es Fig. 4 zeigt; die punktiert gezeichnete Druckkurve der unterkühlten geschmolzenen Substanz hingegen bildet die stetige Fortsetzung der Druckkurve der Flüssigkeit. Vermutlich würden sich beim absoluten Nullpunkte[1]), wenn man eine Flüssigkeit so weit unterkühlen könnte, die beiden Kurven asymptotisch schneiden. Die obigen Formeln, die W. Thomson 1851 und Kirchhoff unabhängig 1858 zum zweiten Male entwickelte, wurden durch den Versuch bewahrheitet, und zwar von Ramsay und Young 1884, sowie von W. Fischer 1886 am Wasser; ferner neuerdings von Ferche (1891) am Benzol.

Fig. 4.



Den Messungen des letzteren (Wied. Ann. 44. 265, 1891) sind die nachstehenden Zahlen entnommen. Der Dampfdruck des festen und flüssigen Benzols nahm im Einklang mit der Theorie beim Schmelzpunkt (5,6°) den gleichen Wert (35,5 mm Hg) an. Die Messung lieferte ferner

$$\frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT} = 2{,}428 - 1{,}905 = 0{,}523.$$

[1]) Die wiederholt ausgesprochene Vermutung, dass für feste oder flüssige Substanzen eine „Verdampfungsgrenze", d. h. eine Temperatur existiert, die oberhalb des absoluten Nullpunktes liegt und bei welcher die Verdampfung aufhört, entbehrt jeder Begründung.

Mit Hilfe der oben abgeleiteten Formel berechnet sich anderseits vorstehender Ausdruck aus der auf Literatmosphären reduzierten Schmelzwärme, die sich zu 30,18 cal. ergab, und indem wir nach den Gasgesetzen

$$TV = \frac{0{,}0821\,(273 + 5{,}6)^2 \,.\, 760}{35{,}5 \,.\, 78}$$

(78 = Molekulargewicht des Benzols) setzen und schliesslich die so in Atmosphären erhaltenen Drucke auf mm Hg reduzieren

$$\frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT} = \frac{30{,}18 \,.\, 35{,}5 \,.\, 78}{24{,}25\,(273 + 5{,}6)^2 \,.\, 0{,}0821} = 0{,}541,$$

also in befriedigender Uebereinstimmung mit dem Versuch.

Der kristallisierte Zustand. Die meisten festen Körper treten bei Kondensation aus dem gasförmigen Zustande, beim Erstarren aus dem Schmelzfluss oder bei der Ausscheidung aus Lösungen, falls nicht ungünstige Umstände die normale Bildung stören, in gesetzmässigen, polyedrischen Formen auf: sie kristallisieren. Mit der äusseren Form stehen die sämtlichen physikalischen Eigenschaften im engsten Zusammenhange; letztere sind ebensowohl, wie die ersteren, bedingt durch die Struktur der betreffenden Körper. Man wird demnach einen Kristall definieren als einen homogenen Körper, in welchem sich verschiedene, von einem seiner Punkte auslaufende Richtungen physikalisch verschieden verhalten.

Die Voraussetzung der Homogeneität, welche im folgenden immer festzuhalten ist, besagt, dass die physikalischen Eigenschaften nur von der Richtung, nicht vom Orte abhängen und inbesondere für alle parallelen gleichen Richtungen gleich sind. Nur in wenigen Fällen übrigens zeigen physikalische Eigenschaften Unterschiede in parallelen, aber entgegengesetzten Richtungen. — Es ist wohl zu beachten, dass in obiger Definition eines Kristalls nicht auf die geometrische Form der Begrenzung Bezug genommen ist; diese letztere ist nur das augenfälligste Kennzeichen des kristallisierten Zustandes, welches aber nur bei ungestörter Bildung zur Entwicklung kommt.

Den kristallisierten (anisotropen) Körpern werden die amorphen (isotropen) gegenübergestellt, in welchen alle Richtungen in Bezug auf sämtliche physikalischen Eigenschaften gleichwertig sind. Es scheint sich hier jedoch in der Regel um einen mehr oder weniger instabilen Zustand zu handeln (vgl. Schlussabschnitt dieses Kapitels).

Sind unter den von einem Punkte eines Kristalls aus gezogenen Richtungen je zwei oder mehr gleichwertige vorhanden, so sagt man, der Kristall besitze Symmetrieeigenschaften. Die Symmetrie eines Kristalls ist für verschiedene physikalische Eigenschaften von ungleichem Grade, wie es die Natur der in Betracht kommenden physikalischen Vorgänge mit sich bringt.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass sich die niedrigste Symmetrie immer bei den Vorgängen des Wachstums und der Auflösung der Kristalle zeigt, also vor allem in der bei ungestörtem Wachstum auftretenden polyedrischen äusseren Form. Daher

ist die letztere, welche ja ausserdem der Beobachtung am leichtesten zugänglich ist, in erster Linie zur Charakterisierung und Einteilung der Kristalle geeignet. — Aus den angeführten Gründen wollen wir zunächst die Gesetzmässigkeiten, welche die Form der Kristalle beherrschen, kurz betrachten.

Grundlagen der geometrischen Kristallographie. Bekanntlich sind normal ausgebildete Kristalle von ebenen Flächen begrenzt, welche konvexe Polyeder bilden (d. h. solche Polyeder, die von jeder Geraden höchstens in zwei Punkten geschnitten werden). Es folgt aus der Definition eines Kristalles als homogenen Körpers, dass gleichgerichtete Ebenen gleichwertig sind, wobei jedoch zu bemerken ist, dass bei einer Ebene hier zwei Seiten zu unterscheiden sind, also zwei Begrenzungsebenen nur dann als gleichgerichtet gelten, wenn die Richtung der äusseren Normalen übereinstimmt. Man darf daher bei der Untersuchung der Form eines Kristalles die Begrenzungsebenen parallel mit sich selbst beliebig verschoben denken, was im folgenden immer im Auge zu behalten ist.

Die erste Grundlage der geometrischen Kristallographie ist das (schon 1669 von Steno entdeckte) Gesetz von der Konstanz der Flächenwinkel, welches besagt, dass die Neigung zweier bestimmter Kristallflächen gegeneinander bei einer und derselben Substanz, gemessen bei derselben Temperatur, unveränderlich ist, also unabhängig von der Grösse und Ausbildung der Flächen.

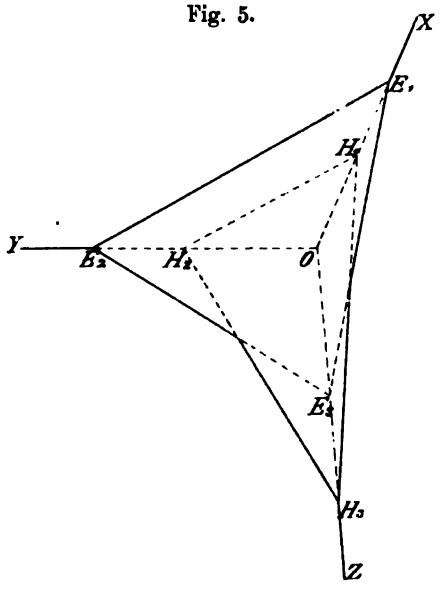
Die reichen in der Kristallmessung mittels des Reflexionsgoniometers gewonnenen Erfahrungen haben gelehrt, dass dieses Gesetz insofern nur annähernde Gültigkeit besitzt, als selbst an guten Kristallen derselben chemisch reinen Substanz, die sich unter scheinbar gleichen Umständen gebildet haben, sowie sogar an einem und demselben Kristall korrespondierende Winkel Schwankungen von nicht selten über 0,5° unterworfen sind.

Unter einer Zone versteht man die Gesamtheit aller Flächen, welche sich in parallelen Kanten schneiden; die gemeinsame Richtung der letzteren heisst die Zonenachse. Eine Zone ist bestimmt durch irgend zwei ihrer Flächen. Weiss man umgekehrt von einer Kristallfläche, dass sie in zwei gegebenen Zonen liegt, so ist sie vollständig bestimmt, denn sie ist dann parallel den beiden Zonenachsen, also zwei sich schneidenden Geraden. — Die Erfahrung hat nun zu dem nachstehenden, 1826 von F. E. Neumann ausgesprochenen Satze geführt, welcher als Gesetz der Zonen bezeichnet wird und das eigentliche kristallographische Grundgesetz bildet: Alle Flächen, die an einem Kristall auftreten können, stehen untereinander im Zonenverbande; oder mit anderen Worten: Aus irgend vier Flächen, von denen keine drei in einer Zone liegen, kann man alle anderen möglichen Kristallflächen durch Zonen ableiten.

Hienach würden an einem Kristall zwar unendlich viele Begrenzungsflächen auftreten können, aber es kann doch keineswegs jede beliebige Ebene eine Fläche des Kristalls sein. Wir werden sogleich zwei andere Formen des betrachteten Gesetzes zu erwähnen haben, welche dies noch deutlicher hervortreten lassen. — Bei dem obigen Gesetze der Zonen ist zu bedenken, dass es den Zonenverband für alle möglichen Kristallflächen fordert; die an einem einzelnen Kristall wirklich vorhandenen Flächen brauchen darum nicht in vollständigem Zonenverbande zu stehen. —

Um die Lage der Begrenzungsflächen eines Kristalls bequem, d. h. durch Zahlen angeben zu können, kann man dieselbe auf irgend ein mit dem Kristall fest verbundenes Koordinatensystem beziehen.

Fig. 5.



Man wählt nun aus einem bald zu erläuternden Grunde zu Koordinatenebenen irgend drei nicht in einer Zone liegende Kristallflächen (z. B. solche, die durch vorherrschendes Auftreten oder Spaltbarkeit ausgezeichnet sind), und somit zu Koordinatenachsen drei Kristallkanten (nämlich die Schnittlinien jener drei Kristallflächen, OX, OY, OZ in Fig. 5); dieses Koordinatensystem wird im allgemeinen ein schiefwinkliges sein. Die Lage irgend einer vierten Kristallfläche ($E_1 E_2 E_3$) ist dann durch die Abschnitte (OE_1, OE_2, OE_3) bestimmt, welche sie auf den Koordinatenachsen erzeugt; denn sind a, b, c diese Abschnitte, so ist $\frac{x}{a}+\frac{y}{b}+\frac{z}{c}=1$ die Gleichung der Ebene. Da es sich nur um die Richtung der Begrenzungsebenen handelt, so kommt es nur auf die Verhältnisse $a:b:c$ an, welche bei der Parallelverschiebung der Ebene konstant bleiben. Man pflegt nun die Achsenabschnitte a, b, c irgend einer, nicht mit zwei der Koordinatenebenen (Fundamentalflächen) in einer Zone liegenden Fläche („Einheitsfläche") als Einheiten zu wählen, d. h. die Abschnitte aller anderen Kristallflächen durch diese auszudrücken. Diese „Achseneinheiten" a, b, c werden im allgemeinen ungleich sein und in irrationalen Verhältnissen zueinander stehen. Sind nun ma, nb, pc die Achsenabschnitte (Parameter) irgend einer fünften Kristallfläche ($H_1 H_2 H_3$ in Fig. 5), so nennt man drei Zahlen h, k, l, die proportional $\frac{1}{m}, \frac{1}{n}, \frac{1}{p}$ sind, die Indices der letzteren, und nach

Festlegung der Fundamentalflächen und Einheitsfläche wird jede weitere Ebene der Richtung nach durch das Verhältnis dieser drei Zahlen, z. B. $h:k:l$, bestimmt. Es ist nun leicht zu zeigen, dass das Gesetz der Zonen zur Folge hat, dass die Verhältnisse der Indices aller an einem Kristalle möglichen Begrenzungsflächen rationale Zahlen sind. Dieses (im Prinzip schon 1781 von Hauy aufgestellte) Gesetz der rationalen Indices gilt natürlich für jede beliebige Wahl der Fundamentalflächen und der Einheitsfläche (sofern dieselben nur Kristallflächen sind). Den in h, k, l willkürlichen gemeinsamen Faktor wählt man so, dass h, k, l die kleinstmöglichen ganzen Zahlen werden; für eine Fläche, welche einer bezw. zwei Koordinatenachsen parallel ist, werden ein bezw. zwei Indices gleich Null. Es ist hervorzuheben, dass h, k, l in weitaus den meisten Fällen die niedrigsten ganzen Zahlen (vorherrschend 0, 1, 2, 3, 4) sind, und gerade hiedurch erhält das Gesetz der rationalen Indices erst seine Bedeutung; denn durch hinreichend grosse ganze Zahlen könnte man ja die Indices mit der den Winkelmessungen entsprechenden Genauigkeit auch dann darstellen, wenn sie in Wahrheit irrational wären.

Die Berechnung der Indices aus Winkelmessungen ergibt zunächst meist irrationale Verhältnisse der ersteren; nach dem eben erwähnten Erfahrungssatze wird man aber selten im Zweifel sein, welche ganzen Zahlen, deren Verhältnisse jenen irrationalen Werten nahe kommen, man als wahre Indices anzusehen hat. Im allgemeinen sind zur Bestimmung der Indices einer Fläche zwei Winkelmessungen erforderlich (vgl. auch den Abschnitt über „Bestimmung der krist. Symmetrie", S. 94); ist aber eine Zone bekannt, welcher die Fläche angehört, so genügt eine Winkelmessung, und kennt man noch eine zweite die Fläche enthaltende Zone, so sind die Indices ganz ohne Messung eines Winkels angebbar. Da dieser letztere Fall bei der Bestimmung von Kristallen sehr häufig vorkommt, mag das dabei einzuschlagende Verfahren nachstehend näher erläutert werden. Hiezu ist zunächst die Bestimmungsweise von Kantenrichtungen zu betrachten. Man kann aus irgend vier Kristallkanten (drei „Fundamentalkanten" und einer „Einheitskante") alle übrigen möglichen gemäss dem Gesetz der Zonen dadurch ableiten, dass man sukzessive die Schnittlinien von Ebenen, die je zwei schon bekannte Kanten verbinden, aufsucht. Sind nun α, β, γ die auf die Fundamentalkanten bezogenen Koordinaten eines Punktes der Einheitskante, und $\alpha\xi$, $\beta\eta$, $\gamma\zeta$ diejenigen eines Punktes irgend einer fünften Kristallkante, so folgt aus dem soeben erwähnten Satze, dass die Verhältnisse $\xi:\eta:\zeta$ rational sind. Man nennt ξ, η, ζ die Indices der Kante oder Zone und bezeichnet letztere durch das Symbol $[\xi, \eta, \zeta]$. Wählt man nun als Fundamentalkanten die Schnittlinien der Fundamentalflächen, als Einheitskante die Resultante aus den Achseneinheiten a, b, c, so dass $\alpha:\beta:\gamma = a:b:c$ wird, so ist der Ausdruck dafür, dass eine Fläche h, k, l durch eine Kante $[\xi, \eta, \zeta]$ geht oder in einer Zone $[\xi, \eta, \zeta]$ liegt, die Relation:

$$h\xi + k\eta + l\zeta = 0.$$

Hieraus ist ersichtlich, wie die Indices einer in zwei gegebenen Zonen liegenden Fläche oder diejenigen der Schnittkante zweier gegebener Flächen durch Auflösung zweier linearer Gleichungen zu berechnen sind, und damit auch zugleich, wie das Gesetz der rationalen Indices aus dem Gesetze der Zonen folgt.

Eine dritte, von Gauss (1831) herrührende Ausdrucksweise des kristallographischen Grundgesetzes ist das Gesetz der rationalen Doppelverhältnisse, welches besagt, dass zwischen vier Kristallflächen, die in einer Zone, oder vier Kristallkanten, die in einer Ebene liegen, die Beziehung besteht, dass ihr Doppelverhältnis rational ist. (Man versteht unter dem Doppelverhältnis von vier solchen Geraden oder Ebenen α, β, γ, δ folgenden, aus den Sinus der von ihnen eingeschlossenen Winkel gebildeten Quotienten:

$$\frac{\sin(\alpha, \gamma)}{\sin(\beta, \gamma)} : \frac{\sin(\alpha, \delta)}{\sin(\beta, \delta)}.$$

Dass dieser Quotient nun für Flächen und Kanten eines Kristalls rational sein muss, folgt leicht nach den Grundsätzen der projektiven Geometrie aus dem Gesetz der Zonen oder demjenigen der rationalen Indices.) Zufolge dieser Beziehung ist durch drei Flächen einer Zone oder drei Kanten in einer Ebene die Gesamtheit der in jener Zone oder Ebene liegenden Flächen oder Kanten, die am Kristall auftreten können, völlig bestimmt. Indem man das Doppelverhältnis von vier in einer Zone liegenden Flächen durch ihre Indices ausdrückt, gelangt man zu Formeln, welche für die Kristallberechnung von fundamentaler Wichtigkeit sind, da sie die Lösung der beiden folgenden Aufgaben liefern: 1. wenn die Indices von vier Flächen einer Zone und zwei von den sechs Winkeln zwischen diesen Flächen gegeben sind, die übrigen vier Winkel zu berechnen; 2. wenn die Winkel zwischen vier Flächen einer Zone und die Indices dreier von ihnen gegeben sind, die Indices der vierten Fläche zu finden[1]).

Um die geometrische Form eines Kristalls zu beschreiben, muss man, wie nach dem Vorhergehenden klar ist, angeben: 1. die drei Winkel zwischen den Fundamentalkanten oder zwischen den Fundamentalflächen, 2. die Längenverhältnisse der Achseneinheiten, 3. die Indices der vorhandenen Kristallflächen (oder Kanten). Die unter 1. und 2. genannten Bestimmungsstücke, die sogenannten Achsenelemente oder geometrischen Konstanten des Kristalls, sind im allgemeinen charakteristisch für die kristallisierte Substanz (vgl. S. 84 ff.). Die Wahl derselben ist, wie schon oben bemerkt, in gewissem Grade willkürlich; man wird dabei aber, ausser dem kristallographischen Grundgesetz, die Symmetrieverhältnisse des Kristalls zu berücksichtigen haben (s. w. u. S. 81).

Die Symmetrie der Kristalle kommt, wie Hauy zuerst be-

[1]) Vgl. z. B. Th. Liebisch, Geometrische Kristallographie. Leipzig 1881. Kap. IV.

merkte, schon in ihrer Begrenzung dadurch zur Geltung, dass an ungestört entwickelten Kristallen verschieden gerichtete, in gesetzmässiger Weise korrespondierende Flächen immer gleichzeitig und mit gleicher physikalischer Beschaffenheit (Glanz, Streifung etc.) auftreten. Weit sicherer sind die Symmetrieverhältnisse durch Winkelmessungen zu konstatieren; denn die Winkel zwischen zwei Paaren von gleichwertigen Flächen müssen natürlich gleich sein. Soll die Symmetrie auch im äusseren Anblick des Kristallpolyeders anschaulich zum Ausdruck kommen, so muss man die Flächen derart parallel mit sich selbst verschoben denken, dass alle gleichwertigen Flächen von einem und demselben festen Punkte im Innern des Kristalls gleichen Abstand haben. Diese ideale Ausbildung, welche in der Natur nur unter ausnahmsweise günstigen Umständen vorkommt, wird immer vorausgesetzt, wenn man von der Symmetrie eines Kristallpolyeders spricht. Für später sei hier gleich bemerkt, dass man die Gesamtheit aller gleichwertigen Kristallflächen eine einfache Kristallform nennt im Gegensatze zu einer Kombination, d. h. einem aus ungleichwertigen Flächen gebildeten Kristallpolyeder. Eine einfache Kristallform braucht keineswegs ein geschlossenes Polyeder zu sein, sondern kann auch z. B. aus einem Paar paralleler Ebenen oder sogar nur aus einer einzigen Ebene bestehen.

Einteilung der Kristalle nach der Symmetrie. Wir wenden uns nun zur näheren Betrachtung der Symmetrieeigenschaften, welche ein Kristallpolyeder besitzen kann.

Die Symmetrie kann durch das Vorhandensein der folgenden drei Arten von Symmetrieelementen bedingt sein: 1. eines Zentrums der Symmetrie; 2. einer oder mehrerer Symmetrieachsen; 3. einer oder mehrerer Symmetrieebenen. Diese Symmetrieelemente haben folgende Bedeutung für die Kristallstruktur und die geometrische Form.

Ein Zentrum der Symmetrie ist vorhanden, wenn je zwei entgegengesetzte Richtungen gleichwertig sind. Das Kristallpolyeder ist dann von Paaren paralleler Ebenen begrenzt, welche (bei idealer Ausbildung) von einem festen Punkte gleichen Abstand besitzen.

Eine Symmetrieachse ist dadurch charakterisiert, dass durch eine Drehung um einen aliquoten Teil von 360° um diese Achse jede Richtung in eine gleichwertige übergeführt wird, also auch das Kristallpolyeder mit sich selbst zur Deckung kommt. Ist $\frac{1}{n} \cdot 360°$ der kleinste hiezu erforderliche Drehungswinkel, so wird die Symmetrieachse n-zählig genannt. Je nachdem ihre beiden entgegengesetzten Richtungen deckbar gleich sind oder nicht, heisst sie zweiseitig oder einseitig; unter den einseitigen Achsen sind wieder drei Arten zu unterscheiden, je nachdem die an ihren beiden Enden liegenden Flächengruppen direkt oder erst nach einer Drehung der einen spiegelbildlich gleich oder überhaupt ganz verschieden sind, in welchem letzteren Falle die Symmetrieachse polar genannt wird. — Aus dem kristallographischen Grundgesetze ergibt sich unter anderem, dass eine Symmetrieachse stets

eine mögliche Kristallkante, und die zu ihr senkrechte Ebene eine mögliche Kristallfläche ist, ferner, dass nur zwei-, drei-, vier- oder sechszählige Symmetrieachsen möglich sind.

Eine Symmetrieebene ist eine Ebene, in Bezug auf welche je zwei gleichwertige Richtungen wie Bild und Spiegelbild zueinander liegen, und welche somit das Kristallpolyeder in zwei spiegelbildlich gleiche Hälften teilt. Man erkennt leicht, dass eine Symmetrieebene immer einer möglichen Kristallfläche parallel ist.

Wenn mehrere Symmetrieelemente in gewissen Kombinationen zugleich vorhanden sind, so kann dadurch das Vorhandensein noch anderer Symmetrieelemente bedingt sein; man nennt dann diejenigen Symmetrieelemente, welche die übrigen schon zur Folge haben, die erzeugenden. Ein wichtiges Beispiel hiefür ist der Satz, dass ein Zentrum der Symmetrie, eine Symmetrieebene und eine zu letzterer senkrechte geradzählige Symmetrieachse drei Symmetrieelemente sind, von denen je zwei das dritte mit Notwendigkeit bedingen.

Fig. 6.

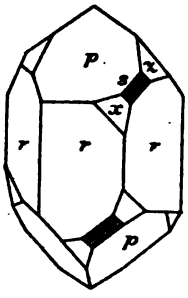
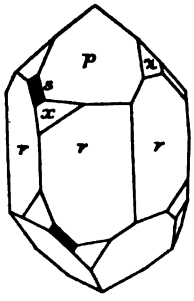


Fig. 7.



Einfache Kristallformen, welche mit ihrem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können und somit weder ein Zentrum der Symmetrie, noch eine Symmetrieebene besitzen, nennt man nach Marbach in sich gewendet; eine solche Kristallform und die ihr spiegelbildlich gleiche werden als enantiomorphe Formen (Naumann) bezeichnet und als rechte und linke Form unterschieden. Da solche Formen von hoher theoretischer Bedeutung für die Stereochemie geworden sind, so sei eine Abbildung von zwei spiegelbildlich gleichen, aber nicht kongruenten Quarzkristallen gebracht[1]).

Nach den verschiedenen möglichen Kombinationen von erzeugenden Symmetrieelementen ergibt sich eine (unten näher zu betrachtende) Einteilung der kristallisierten Körper in 32 Gruppen[2]). Von diesen Gruppen, deren jede durch besondere Symmetrieeigenschaften charakterisiert ist, werden diejenigen in ein Kristallsystem zusammengefasst, welche sich auf ein und dasselbe kristallographische Achsensystem beziehen lassen. Unter einem kristallographischen Achsensystem versteht man ein System von Koordinatenachsen, welches

[1]) Nach Bodländer, Lehrbuch der Chemie, S. 427. Stuttgart 1896.

[2]) Dieselbe ist entwickelt von J. F. C. Hessel 1830, A. Bravais 1850, A. Gadolin 1867, P. Curie 1884, B. Minnigerode 1886; eine ausführliche Darstellung findet sich in Th. Liebischs „Physikalischer Kristallographie" (Leipzig 1891), p. 3—50, ferner in dem Werke von A. Schoenfliess, „Kristallsysteme und Kristallstruktur" (Leipzig 1891).

einerseits dem Gesetze der rationellen Indices genügt, d. h. möglichen Kristallkanten parallel ist, und welches anderseits auch die Symmetrieverhältnisse des Kristalls zum Ausdruck bringt, indem es durch dieselben Operationen, die irgend eine Richtung in eine gleichberechtigte überführen, mit sich selbst zur Deckung gebracht wird. In Bezug auf ein solches Achsensystem erhalten demnach alle gleichwertigen Flächen Indices, die sich nur durch die Reihenfolge und Vorzeichen unterscheiden; man kann daher eine einfache Kristallform kurz durch Angabe der Indices irgend einer ihrer Flächen bezeichnen, welche man zum Unterschiede vom Symbol der einzelnen Fläche dann in runde Klammern einschliesst. (Ueber die zahlreichen anderen Symbole für Kristallformen, welche man eingeführt hat, vgl. die Lehrbücher der Kristallographie.)

Bevor wir uns zur Aufzählung der 32 Gruppen und der einer jeden angehörenden Kristallformen wenden, müssen wir uns noch gewisse geometrische Beziehungen vergegenwärtigen, welche zwischen den einfachen Formen der zu demselben Kristallsystem gehörigen Gruppen bestehen. Da nämlich die Symmetrieelemente der niedriger symmetrischen Gruppen jedes Systems einen Teil der Symmetrieelemente der höchst symmetrischen Gruppe desselben Systems bilden, so kann man aus den einfachen Formen der letzteren (holoedrischen) Gruppe diejenigen aller übrigen Gruppen geometrisch dadurch ableiten, dass man die Hälfte oder drei Viertel oder sieben Achtel von den Flächen der holoedrischen Formen nach bestimmten Gesetzen verschwinden lässt; die so gewonnenen Formen nennt man hemiedrische bezw. tetartoedrische oder ogdoedrische. Diejenigen hemiedrischen, tetartoedrischen und ogdoedrischen Kristalle, welche eine einzige polare Symmetrieachse besitzen, heissen hemimorph. — Es ist zu beachten, dass nicht alle einfachen Formen der hemiedrischen und tetartoedrischen Gruppen von den entsprechenden holoedrischen Formen geometrisch verschieden sind; so treten z. B. das Hexaeder und Dodekaeder in allen Gruppen des regulären Systems auf. Die niedere Symmetrie solcher Kristalle ist aber immer an ihrem physikalischen Verhalten zu erkennen, vor allem an der Lage und Gestalt der Aetzfiguren auf ihren Flächen (vgl. S. 89). — Die Bezeichnung der hemiedrischen Formen geschieht durch Vorsetzen gewisser griechischer Buchstaben ($\varkappa$, π, γ, τ, ρ) vor die Symbole der holoedrischen Formen, aus denen sie ableitbar sind; bei den tetartoedrischen Formen setzt man zwei solche Buchstaben, da dieselben immer durch kombinierte Anwendung zweier Arten von Hemiedrie erhalten werden können. Die korrelaten, d. h. sich zu einer holoedrischen Form ergänzenden hemiedrischen bezw. tetartoedrischen Formen, welche nur in dem Falle, wo sie enantiomorph sind, geometrisch, immer aber physikalisch verschieden sind, erhalten dann Symbole, die sich nur durch Vorzeichen oder Stellung der Indices unterscheiden. — In der nachstehenden Uebersicht der 32 Gruppen werden für die Symmetrieelemente folgende abgekürzte Bezeichnungen angewendet: für ein Zentrum der Symmetrie C; für m gleichberechtigte n-zählige zweiseitige Symmetrieachsen mL_n (wobei die inversen Richtungen mitgezählt werden, so dass also m mindestens $= 2$ ist); für m gleichberechtigte einseitige Symmetrieachsen und ihre inversen mL_n, ml_n bezw. mL_n^*, ml_n^* oder $m\bar{L}_n$, $m\bar{l}_n$, je nachdem sie einseitig erster oder zweiter Art oder polar sind; endlich für eine Symmetrieebene, die auf keiner Symmetrieachse senkrecht steht, das Zeichen P und für eine solche, die auf einer n-zähligen Achse senkrecht steht, das Zeichen P_n. Ungleichwertige Symmetrieachsen oder Symmetrieebenen derselben Art sollen durch Akzente unterschieden werden. Von den einfachen Kristallformen der niedriger symmetrischen Gruppen sollen nur diejenigen angegeben werden, welche sich von den entsprechenden holoedrischen Formen auch geometrisch unterscheiden: ferner brauchen die Formen der hemimorphen Gruppen

nicht besonders erwähnt zu werden, da es bei diesen klar ist, dass sie durch Fortlassen der an einem Ende der polaren Achse gelegenen Flächen aus den holoedrischen Formen erhalten werden. Diejenigen Gruppen, für welche Beispiele noch nicht bekannt sind, werden ohne Angaben der Formen in Klammern aufgeführt; bei den übrigen wird auch eine Anzahl der wichtigsten ihnen angehörenden Mineralien und künstlich dargestellten Substanzen angegeben.

I. Reguläres System.

Kristallographisches Achsensystem: Drei gleiche aufeinander senkrechte Achsen (den Kanten des Hexaeders parallel).

1. Holoedrie. C; $6L_4$, $8L_3$, $12L_2$; $3P_4$, $6P_2$.

Hexakisoktaeder (hkl), $h>k>l$; Triakisoktaeder (hhl); Ikositetraeder (hll); Tetrakishexaeder $(hk0)$; Oktaeder (111); (Rhomben-)Dodekaeder (110); Hexaeder (100).

Beispiele: P, Si, Fe, Pb, Cu, Ag, Hg, Au, Pt; PbS, Ag_2S; As_2O_3, Sb_2O_3; NaCl, AgCl, AgBr, CaF_2, K_2PtCl_6; Fe_3O_4, $MgAl_2O_4$ und andere Spinelle, Granat, Analzim, Perowskit, Sodalith etc.

2. Tetraedrische Hemiedrie. $6L_2$, $4\bar{L}_3$, $4\bar{l}_3$; $6P$.

Hexakistetraeder $\varkappa$ (hkl); Deltoiddodekaeder $\varkappa$ (hhl), Triakistetraeder $\varkappa$ (hll); Tetraeder $\varkappa$ (111).

Beispiele: Diamant; ZnS als Zinkblende, Fahlerz; Borazit; Helvin.

3. Plagiedrische Hemiedrie. $6L_4$, $8L_3$, $12L_2$.

Pentagonikositetraeder γ (hkl).

Beispiele: Cu_2O; KCl, $(NH_4)Cl$.

4. Pentagonale Hemiedrie. C; $6L_2$, $4L_3^*$, $4l_3^*$; $3P_2$.

Dyakisdodekaeder π (hkl), Pentagondodekaeder π $(hk0)$.

Beispiele: FeS_2 (als Eisenkies), $CoAs_2$ etc. SnJ_4; Alaune.

5. Tetartoedrie. $6L_2$, $4\bar{L}_3$, $4\bar{l}_3$.

Tetraedrische Pentagondodekaeder $\varkappa\pi$ (hkl); die übrigen Formen wie in 2, ausser den $(hk0)$, welche in die Pentagondodekaeder zerfallen.

Beispiele: $NaClO_3$, $NaBrO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$; $Na_3SbS_4 + 9H_2O$; $NaUO_2(C_2H_3O_2)_3$.

II. Hexagonales System.

Kristallographisches Achsensystem: Eine Hauptachse und drei auf ihr senkrechte, Winkel von 120° miteinander bildende, gleichwertige Nebenachsen. Eine Fläche erhält vier Indices $ihkl$, von denen aber die drei auf die Nebenachsen bezüglichen durch die Relation $i+h+k=0$ miteinander verbunden sind.

6. Holoedrie. C; $2L_6$, $6L_2$, $6L_2'$; P_6, $3P_2$, $3P_2'$.

Dihexagonale Pyramiden $(ihkl)$, $i>h$, $-k=\bar{k}=i+h$; hexagonale Pyramiden 1. Ordnung $(i0\bar{i}l)$ und 2. Ordnung $(i.i.2i.l)$; dihexagonale Prismen $(ihk0)$; hexagonales Prisma 1. Ordnung $(10\bar{1}0)$ und 2. Ordnung $(11\bar{2}0)$; Basis (0001).

Beispiele: Beryll, Milarit.

7. Hemimorphe Hemiedrie. $\bar{L}_6$, $\bar{l}_6$; $3P$, $3P'$.

Beispiele: ZnO; ZnS (als Wurtzit), CdS (Greenockit), AgJ.

8. Trapezoedrische Hemiedrie. $2L_6$, $6L_2$, $6L_2'$.

Beispiele: d-Bleiantimonyltartrat + KNO_3, d-Baryumantimonyltartrat + KNO_3.

9. Pyramidale Hemiedrie. C; L_6, l_6; P_6.

Hexagonale Pyramiden 3. Ordnung π $(ihkl)$; hexagonale Prismen 3. Ordnung π $(ihk0)$.

Beispiele: $Ca_5Cl(PO_4)_3$, $Pb_5Cl(PO_4)_3$, $Pb_5Cl(AsO_4)_3$, $Pb_5Cl(VdO_4)_3$.

10. Erste hemimorphe Tetartoedrie. $\bar{L}_6$, $\bar{l}_6$.

Beispiele; Nephelin, $KLiSO_4$, d-Strontium- und d-Bleiantimonyltartrat.

[11. Sphenoidische Hemiedrie. $2L_3$, $3\bar{L}_2$, $3\bar{l}_2$; P_3, $3P$.]

[12. Sphenoidische Tetartoedrie. L_3, l_3; P_3.]

13. Rhomboedrische Hemiedrie. C; $2L_3$, $3L_2$, $3l_2$; $3P_2$.

Skalenoeder ρ $(ihkl)$, Rhomboeder ρ $(i0\bar{i}l)$.

Beispiele: P, Te, As, Sb, Bi, Mg, Pd, Os; H_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, $Mg(OH)_2$; $NaNO_3$, $CaCO_3$ (als Kalkspat), $MgCO_3$, $FeCO_3$, $ZnCO_3$, $MnCO_3$; Eudialyt, Chabasit etc.

14. Zweite hemimorphe Tetartoedrie (Hemimorphie der Gruppe 13). $\bar{L}_3$, $\bar{l}_3$; $3P$.

Beispiele: $KBrO_3$, $Ag_6Sb_2S_6$ und $Ag_6As_2S_6$ (Rotgültigerz), Turmalin; $NaLiSO_4$; Tolylphenylketon $C_{14}H_{12}O$.

15. Trapezoedrische Tetartoedrie. $2L_3$, $3\bar{L}_2$, $3\bar{l}_2$.

Trigonale Trapezoeder $\rho\tau(ihkl)$; Rhomboeder (1. Art) $\rho\tau(i0\bar{i}l)$; trigonale Pyramiden $\rho\tau(i.i.2\bar{i}.l)$; ditrigonale Prismen $\rho\tau(ihk0)$, trigonale Prismen $\rho\tau(11\bar{2}0)$.

Beispiele: SiO_2 (als Quarz); HgS; $K_2S_2O_6$, $PbS_2O_6 + 4H_2O$, $SrS_2O_6 + 4H_2O$, $CaS_2O_6 + 4H_2O$; Benzil $C_{14}H_{10}O_2$, Matikostearopten $C_{10}H_{16}O$.

16. Rhomboedrische Tetartoedrie. C; L_3^*, l_3^*.

Rhomboeder 3. Ordnung $\rho\pi(ihkl)$, 1. Ordnung $\rho\pi(i0\bar{i}l)$ und 2. Ordnung $\rho\pi(i.i.2\bar{i}.l)$; hexagonale Prismen 3. Ordnung $\rho\pi(ihk0)$.

Beispiele: $CaMg(CO_3)_2$ (Dolomit); Titaneisenerz; H_2CuSiO_4, Zn_2SiO_4, Be_2SiO_4.

17. Ogdoedrie. $\bar{L}_3$, $\bar{l}_3$. Hemimorphie von 15. oder 16.

Beispiel: $NaJO_4 + 3H_2O$.

III. Tetragonales System.

Kristallographisches Achsensystem: Eine Hauptachse (auf die sich der dritte Index bezieht), zwei auf ihr und aufeinander senkrechte, untereinander gleiche Nebenachsen.

18. Holoedrie. C; $2L_4$, $4L_2$, $4L_2'$; P_4, $2P_2$, $2P_2'$.

Ditetragonale Pyramiden (hkl), tetragonale Pyramiden 1. Ordnung (hhl) und 2. Ordnung $(h0l)$; ditetragonale Prismen $(hk0)$, tetragonales Prisma 1. Ordnung (110) und 2. Ordnung (100); Basis (001).

Beispiele: B, Sn; SnO_2, TiO_2, (Rutil und Anatas), $ZrSiO_4$; Hg_2Cl_2, HgJ_2, $Hg(CN)_2$; $MgPt(CN)_6 + 7H_2O$; $NiSO_4 + 6H_2O$; KH_2PO_4, $(NH_4)H_2PO_4$, $Pb_2Cl_2CO_3$; Vesuvian, Melilith, Gehlenit, Apophyllit.

19. Hemimorphe Hemiedrie. $\bar{L}_4$, $\bar{l}_4$; $2P$, $2P'$.

Beispiele: Jodsuccinimid $C_4H_4O_2NJ$, Pentaerythrit $C_5H_{12}O_4$.

20. Trapezoedrische Hemiedrie. $2L_4$, $4L_2$, $4L_2'$.

Tetragonale Trapezoeder τ (hkl).

Beispiele: Guanidinkarbonat, Strychninsulfat, $NiSO_4 + 6H_2O$.

21. Pyramidale Hemiedrie. C; L_4, l_4; P_4.
Tetragonale Pyramiden 3. Ordnung $\varkappa(hkl)$ und Prismen 3. Ordnung $\varkappa(hk0)$.
Beispiele: $CaWO_4$, $PbMoO_4$; Skapolith; Erythrit $C_4H_{10}O_4$.

22. Hemimorphe Tetartoedrie. $\bar{L}_4$, $\bar{l}_4$.
Beispiel: d-Baryumantimonyltartrat.

23. Sphenoidische Hemiedrie. $2L_2$, $4L_2$; $2P$.
Tetragonale Disphenoide $\varkappa(hkl)$ und Sphenoide $\varkappa(hhl)$.
Beispiele: $CuFeS_2$ (Kupferkies); CH_4N_2O (Harnstoff); KH_2PO_4.

[24. Sphenoidische Tetartoedrie. L_2^*, l_2^*.]

IV. Rhombisches System.

Kristallographisches Achsensystem: Drei ungleiche aufeinander senkrechte Achsen.

25. Holoedrie. C; $2L_2$, $2L_2'$, $2L_2''$; P_2, P_2', P_2''.
Rhombische Pyramiden (hkl); Prismen $(hk0)$, $(h0k)$ und $(0hk)$; Flächenpaare (100), (010) (Pinakoide) und (001) (Basis).

Teils in dieser, teils in Gruppe 28 kristallisiert die grosse Mehrzahl der Mineralien und namentlich der künstlich dargestellten Substanzen. Einige Beispiele sind: S, J; $HgCl_2$; HgJ_2; FeS_2 (Markasit), Cu_2S, Sb_2S_3; TiO_2 (Brookit); $BaCO_3$, $CaCO_3$ (Aragonit), $SrCO_3$, $PbCO_3$; KNO_3, $AgNO_3$; $CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$; K_2SO_4; Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4; Topas, Andalusit; $MgSiO_3$.

26. Hemimorphie. $\bar{L}_2$, $\bar{l}_2$; P, P'.
Beispiele: $Zn_2(OH)_2SiO_3$, $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$; Resorcin $C_6H_6O_2$, Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$.

27. Hemiedrie. $2L_2$, $2L_2'$, $2L_2''$.
Rhombische Sphenoide $\varkappa(hkl)$.
Beispiele: $MgSO_4 + 7H_2O$, $ZnSO_4 + 7H_2O$; d-Kaliumantimonyltartrat, Weinstein, d-Kalium- und Ammoniumnatriumtartrat, Asparagin, Mykose etc.

V. Monoklines System.

Kristallographisches Achsensystem: Zwei schiefwinklige und eine auf deren Ebene senkrechte Achse (Orthoachse, auf die sich der mittlere Index bezieht), alle drei ungleich.

28. Holoedrie. C; L_2, l_2; P_2.
Prismen (hkl), $(hk0)$, $(0kl)$; Flächenpaare aus der Zone der Orthoachse $(h0l)$, speziell Orthopinakoid (100) und Basis (001); Klinopinakoid (010).

Beispiele äusserst zahlreich; u. a.: S (zwei Modifikationen), Se; AsS; As_2O_3, Sb_2O_3; $NaCl + 2H_2O$; $KClO_3$, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, $BaCa(CO_3)_2$, $2CuCO_3 + H_2CuO_2$, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, $CaSO_4 + 2H_2O$ (Gips), $FeSO_4 + 7H_2O$, $MgK_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ und isomorphe, $Na_2Ca(SO_4)_2$; $PbCrO_4$, $(MnFe)WO_4$ (Wolframit); $Fe_4(PO_4)_2 + 8H_2O$; $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$; $CaSiO_3$ (Wollastonit), Augit, Hornblende, Euklas, Epidot, Orthit, Datolith, Orthoklas, Glimmer, Titanit, Heulandit, Harmotom etc. Die meisten organischen Verbindungen, z. B. Oxalsäure, Monokaliumoxalat, Salizylsäure, Naphthalin; Anthrazen.

29. Hemimorphie. $\bar{L}_2$, $\bar{l}_2$.
Beispiele: Weinsäure, Querzit, Rohrzucker, Milchzucker etc.

30. Hemiedrie. *P*.
Beispiel: Skolezit.

VI. Triklines System.

Kristallographisches Achsensystem: Drei schiefwinklige und ungleiche Achsen.

31. Holoedrie. *C*.
Sämtliche einfache Formen sind nur Flächenpaare.
Beispiele: $B(OH)_3$; $CuSO_4 + 5H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, $CaS_2O_3 + 6H_2O$; $MnSiO_3$, Al_2SiO_5 (Disthen), Axinit, Mikroklin, Albit und Anorthit; Traubensäure $C_4H_6O_6 + 2H_2O$.

32. Hemiedrie. Kein Symmetrieelement.
Beispiel: d-Monostrontiumtartrat $Sr(HC_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$.

Man kann zu den 32 Gruppen auch ohne Voraussetzung des Gesetzes der rationalen Indices gelangen, indem man nur vom Begriff der Homogeneität ausgeht. Diese Betrachtungsweise wird in den Theorien der Kristallstruktur[1]) durchgeführt, die auf der Molekularanschauung beruhen und demgemäss eine Anordnung der Moleküle eines Kristalles (bezw. der Schwerpunkte derselben) nach einem regelmässigen Punktsystem annehmen. Die sämtlichen möglichen regelmässigen Punktsysteme können durch Ineinanderstellung von kongruenten parallelopipedischen Raumgittern, von denen es 14 verschiedene Arten gibt, erhalten werden und ordnen sich nach ihrer Symmetrie in die bekannten 32 Gruppen. Diese Theorie führt auch in anschaulicher Weise auf das Gesetz der rationalen Indices, wenn man die Begrenzungsflächen eines Kristalles als Netzebenen des Punktsystems ansieht.

Zwillinge und Ausbildung der Kristalle. Wir haben uns nun noch mit den als Zwillinge bezw. Viellinge bezeichneten regelmässigen Verwachsungen von zwei bezw. mehr Kristallindividuen zu beschäftigen, welche oft zur Entstehung von Formen von scheinbar höherer Symmetrie, als sie der Kristallstruktur entspricht, Veranlassung geben. Diese Verwachsungen sind übrigens in der Regel schon äusserlich am Vorhandensein einspringender Winkel, welche bei einfachen Kristallindividuen nicht vorkommen können, oder an der abweichenden Beschaffenheit verschiedener Teile derselben Fläche zu erkennen.

Man unterscheidet Zwillinge mit parallelen und solche mit nicht parallelen Achsensystemen. Die ersteren sind Verwachsungen zweier hemiedrischer (bezw. tetartoedrischer) Formen, die sich in derjenigen Stellung zueinander befinden, welche sich bei ihrer Ableitung

[1]) Frankenheim 1835, Bravais 1850, Camille Jordan 1868, Sohncke 1876, Fedorow 1890 und besonders ausführlich Schoenfliess, Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig 1891.

aus einer und derselben holoedrischen (bezw. hemiedrischen) Form ergibt; sie werden daher auch Ergänzungszwillinge genannt. (Beispiele sind die Durchwachsungszwillinge zweier Pentagondodekaeder von Eisenkies, oder die Verwachsungen von rechten und linken Quarzkristallen.) — Bei der zweiten, weitaus häufigsten Klasse von Zwillingen besteht die Gesetzmässigkeit darin, dass die beiden Kristallindividuen entweder zu einer ihrer möglichen Flächen oder zu einer ihrer möglichen Kanten symmetrisch liegen. Man bezeichnet bei den zu einer Ebene symmetrischen Zwillingen diese Ebene, bei den zu einer Geraden symmetrischen die zu dieser Geraden senkrechte Ebene als Zwillingsebene und die Normale der letzteren, welche bei zentrisch symmetrischen Kristallen eine Symmetrieachse des Zwillings ist, als Zwillingsachse. Die beiden Kristallindividuen können sich gegenseitig durchdringen (Durchkreuzungszwillinge) oder sich in einer Ebene berühren (Berührungszwillinge), welche aber keineswegs zugleich die Zwillingsebene zu sein braucht, wenngleich dies sehr oft der Fall ist.

Nicht selten findet wiederholte Zwillingsbildung nach parallelen Ebenen statt, wobei sich die (dann oft sehr dünn tafelförmigen) Individuen abwechselnd in paralleler Stellung befinden; so entstehen z. B. die Zwillingslamellen des Kalkspats, Aragonits und insbesondere die triklinen Feldspate (polysynthetische Zwillingsbildung). Zwillinge oder Vielinge können scheinbar Formen darbieten, welche einem Kristallsystem von höherer Symmetrie, wie das der Einzelindividuen ist, angehören; wichtige Beispiele sind die pseudohexagonalen Prismen bezw. Pyramiden des rhombischen Aragonits und Witherits, ferner die Kristalle von Chrysoberyll, Harmotom und Phillipsit. Man bezeichnet solche Bildungen als pseudosymmetrische oder mimetische.

Bemerkenswert ist, dass Zwillingsbildung nicht nur bei der ursprünglichen Anlage der Kristalle, sondern auch sekundär durch äusseren Druck eintreten kann, wofür der Kalkspat ein ausgezeichnetes Beispiel darbietet. —

Die Ausbildung der Kristalle, d. h. die relative Grössenentwicklung der verschiedenen Kristallflächen, ist sehr variabel und oft unregelmässig (insofern gleichwertige Flächen sehr verschiedene Ausdehnung erlangen: Verzerrungen), und die Umstände, von welchen dieselbe abhängt, sind noch wenig aufgeklärt. P. Curie (1885) und andere haben versucht, als das Massgebende eine gewisse „Oberflächenenergie“ (ähnlich derjenigen von Flüssigkeitsoberflächen) hinzustellen, welche für ungleichwertige Flächen desselben Kristalls verschieden wäre; allein, abgesehen etwa von dem Ergebnis, dass grössere Kristalle auf Kosten kleinerer, in derselben gesättigten Lösung befindlicher wachsen, hat diese Theorie noch kaum zu Resultaten geführt, die mit der Erfahrung im Einklange stehen. —

Die Löslichkeit eines Kristalls ist nicht nach allen Richtungen die gleiche. Das tritt namentlich bei kurzer Behandlung einer Kristallfläche mit einem Lösungsmittel hervor. Es bilden sich dann regel-

mässig begrenzte Eindrücke (Aetzfiguren), deren Anordnung dieselbe Symmetrie zeigt wie der ideal ausgebildete Kristall und deren Studium oft allein die Bestimmung der kristallographischen Gruppe ermöglicht [1]). Von zwei nicht gleichwertigen Flächen desselben Kristalls kann die eine in einem Lösungsmittel eine kleinere, in einem anderen eine grössere Löslichkeit besitzen als die andere. Daraus erklärt sich wahrscheinlich der verschiedene Habitus der Kristalle derselben Substanz, z. B. das Auftreten von Oktaederflächen bei dem gewöhnlich in Würfeln kristallisierenden Kochsalz, wenn man es aus einer Harnstoff enthaltenden Lösung kristallisieren lässt.

Physikalische Eigenschaften der Kristalle. Bei allen physikalischen Eigenschaften, welche gerichtete Grössen sind, zeigt sich in Kristallen eine Abhängigkeit von der Richtung, welche in den Elementargesetzen für die betreffenden Vorgänge durch eine Anzahl jedem Kristall eigentümlicher Konstanten zum Ausdruck kommt. Wie schon erwähnt wurde, ist die Symmetrie, welche im Verhalten eines Kristalles gegenüber irgend einer physikalischen Einwirkung zu Tage tritt, stets entweder dieselbe oder eine höhere wie diejenige seiner geometrischen Form, und die Einteilung in Gruppen, welche man mit Rücksicht auf irgend eine physikalische Eigenschaft erhält, ist stets im Einklang mit der früher betrachteten Einteilung nach der geometrischen Form (unter Berücksichtigung der Aetzerscheinungen). Wir wollen im folgenden die physikalischen Eigenschaften hauptsächlich in Bezug auf ihre Symmetrieverhältnisse betrachten und auf die physikalischen Gesetze selbst dabei nur insoweit eingehen, als sie für die Bestimmung der kristallographischen Symmetrie von besonderer Wichtigkeit sind. Im übrigen muss auf die Lehrbücher der Physik verwiesen werden; insbesondere ist hier auch Th. Liebischs „Grundriss der physikalischen Kristallographie" zu nennen. —

Man kann die physikalischen Eigenschaften von Kristallen in zwei Klassen einteilen, je nachdem sie eine höhere oder eine niedere Symmetrie besitzen. Niemals haben aber, wie schon bemerkt, die physikalischen Eigenschaften eine niedrigere Symmetrie als die durch die Vorgänge des Wachstums und der Auflösung gegebene. Eine höhere Symmetrie zeigen diejenigen physikalischen Erscheinungen, deren Elementargesetze in allen Kristallen mit Hilfe eines Ellipsoids darstellbar sind (für welche sich somit alle regulären Kristalle wie isotrope Körper verhalten), eine niedere diejenigen, bei denen dies nicht möglich ist.

Zur ersten Art gehören die thermische Ausdehnung (und die Kompression durch allseitig gleichen Druck), die Strömung der Wärme und Elektrizität, die dielektrische und magnetische Polarisation, sowie endlich das thermoelektrische Verhalten.

---

[1]) Vgl. Liebisch, Grundriss der physikalischen Kristallographie, S. 43. Leipzig 1896.

Die Bedeutung der Ellipsoide in diesen Fällen ist im wesentlichen folgende.

Bei der thermischen Ausdehnung geht irgend eine innerhalb des Kristalls gedachte Kugelfläche in ein Ellipsoid über, dessen Hauptachsen proportional sind mit $1 + \lambda_1 t$, $1 + \lambda_2 t$, $1 + \lambda_3 t$, wo λ_1, λ_2, λ_3 die Hauptausdehnungskoeffizienten sind und t die Temperaturänderung bezeichnet. Ist dieses „Dilatationsellipsoid" (für das Temperaturintervall t) gegeben, so kann man die Dimensions- und Winkeländerungen des Kristalls berechnen.

Bei den Strömungsvorgängen sind im Falle, dass sich in einem Punkte des (unbegrenzt gedachten) Kristalls eine Wärme- oder Elektrizitätsquelle befindet, die Flächen gleicher Temperatur bezw. gleichen Potentials ähnliche und ähnlich gelegene Ellipsoide, deren Hauptachsen proportional den Quadratwurzeln aus den Hauptleitungsfähigkeiten sind.

Endlich lässt sich die Beziehung zwischen der Intensität und Richtung der dielektrischen bezw. magnetischen Polarisation eines Kristalls in einem homogenen Felde einerseits und der Richtung der Kraftlinien anderseits mit Hilfe eines Ellipsoids darstellen, dessen halbe Hauptachsen die Quadratwurzeln aus den reziproken Hauptmagnetisierungskoeffizienten bezw. den Hauptdielektrizitätskonstanten sind. — Entsprechend dient bei den thermoelektrischen Erscheinungen ein Ellipsoid zur Darstellung des Zusammenhanges zwischen der thermoelektrischen Kraft und der Richtung des stärksten Temperaturgefälles. —

Da zur Festlegung der Richtungen und Längen der Hauptachsen eines ungleichachsigen Ellipsoids sechs Bestimmungsstücke notwendig sind, so hängen die Vorgänge dieser Klasse im allgemeinsten Falle von je sechs physikalischen Konstanten ab, deren Werte jedoch mit der Temperatur (und dem Druck) variieren können. Es ergibt sich demgemäss in Bezug auf jede der genannten physikalischen Eigenschaften eine Einteilung der Kristalle in die folgenden fünf Gruppen:

I. Reguläres System: Das Ellipsoid ist eine Kugel, also ist kein Unterschied vom Verhalten amorpher Körper vorhanden. **1** Konstante.

II. Hexagonales und tetragonales System: Das Ellipsoid ist ein Rotationsellipsoid, welches die kristallographische Hauptachse zur Umdrehungsachse hat. Unbestimmt sind nur die Längen der letzteren und des Aequatorialhalbmessers, daher **2** Konstanten. Je nachdem das Rotationsellipsoid abgeplattet oder verlängert ist, kann man in Bezug auf jede physikalische Eigenschaft zwei Unterabteilungen in dieser Klasse unterscheiden.

III. Rhombisches System: Das Ellipsoid besitzt drei ungleiche Achsen von festen Richtungen (nämlich denjenigen der kristallographischen Achsen), aber variabelen Längen. **3** Konstanten.

IV. Monoklines System: Eine Achse des ungleichachsigen Ellipsoids fällt in die Orthoachse; die beiden anderen sind auch der Richtung nach veränderlich. **4** Konstanten.

V. Triklines System: Alle drei Achsen des Ellipsoids haben veränderliche Richtung und Grösse. 6 Konstanten. —

In Bezug auf die hier betrachteten Eigenschaften sind die Kristalle der Gruppe I isotrop und besitzen diejenigen der Gruppe II eine Achse der Isotropie, die der Gruppen III, IV, V keine Achse der Isotropie.

Optische Eigenschaften der Kristalle. Eine etwas grössere Mannigfaltigkeit der Symmetrieverhältnisse tritt schon bei den optischen Eigenschaften der Kristalle hervor. Zwar lässt sich das optische Verhalten der grossen Mehrzahl der durchsichtigen Kristalle ebenfalls mit Hilfe eines Ellipsoids erläutern, wie wir unten sehen werden; allein es kommen zwei Gruppen durchsichtiger Kristalle (die optisch aktiven) hinzu, wo dies nicht mehr zutrifft, und bei absorbierenden Kristallen liegen die Verhältnisse überhaupt komplizierter. Die letzteren müssen wir hier beiseite lassen und in Betreff derselben auf die Darstellung von P. Drude[1]) verweisen; nur sei bemerkt, dass ein absorbierender Kristall stets doppelt so viele optische Konstanten besitzt, wie ein durchsichtiger von gleicher Symmetrie.

Die Einteilung der Kristalle nach ihrem optischen Verhalten gestaltet sich dann folgendermassen:

A. Optisch isotrope Kristalle.

I. Einfach brechende: Reguläres System. — Die Strahlenfläche (Wellenfläche) ist eine Kugel. 1 Konstante.

(Sehr häufig zeigen die regulären Kristalle dennoch schwache, inhomogene Doppelbrechung: sogenannte optische Anomalieen, deren jedenfalls sekundäre Ursachen noch nicht genügend aufgeklärt sind.)

II. Mit Drehungsvermögen. Hieher gehört ein Teil der Kristalle der Gruppe 5 des regulären Systems. — Die Strahlenfläche besteht aus zwei konzentrischen Kugeln. 2 Konstanten.

B. Optisch anisotrope Kristalle mit einer Achse der Isotropie.

III. Optisch einachsige ohne Drehungsvermögen: Hexagonales und tetragonales System. — Die Strahlenfläche (Huyghenssche Wellenfläche) besteht aus einem Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse in die kristallographische Hauptachse fällt, und einer Kugel, die ersteres in den Polen berührt. Die optisch einachsigen Kristalle werden in positive und negative eingeteilt, je nachdem das Rotationsellipsoid verlängert oder abgeplattet ist. 2 Konstanten.

IV. Optisch einachsige mit Drehungsvermögen: Gruppen 15, 17, 20. — Die Strahlenfläche besteht aus zwei getrennten, von einem Ellipsoid bezw. einer Kugel wenig verschiedenen Rotationsflächen. 3 Konstanten.

C. Optisch anisotrope Kristalle ohne Achse der Isotropie.

Die Strahlenfläche (Fresnelsche Wellenfläche) ist bei allen eine Oberfläche vierten Grades mit drei aufeinander senkrechten zweizähligen Symmetrieachsen, welche von ihren Symmetrieebenen in je einem Kreis und einer Ellipse geschnitten wird und zwei Paare von ausgezeichneten, sie in Kreisen berührenden Tangential-

[1]) Wied. Ann. 40. 665 (1890).

ebenen besitzt, deren Normalen die optischen Achsen sind. Unterschiede treten hier erst auf, wenn man auf die kristallographische Orientierung der optischen Symmetrieachsen und auf deren Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge des Lichtes Rücksicht nimmt; man erhält dann folgende drei Klassen:

V. Optisch zweiachsige Kristalle des rhombischen Systems mit festen (in die kristallographischen Achsen fallenden) Richtungen der optischen Symmetrieachsen, also 3 optischen Konstanten.

VI. Optisch zweiachsige Kristalle des monoklinen Systems, bei denen nur eine optische Symmetrieachse unveränderliche, nämlich der Orthoachse parallele Richtung besitzt; mit 4 Konstanten.

VII. Optisch zweiachsige Kristalle des triklinen Systems, bei denen alle drei optischen Symmetrieachsen variabele Lage haben; mit 6 Konstanten.

Die Gesetze der Doppelbrechung in den nicht aktiven anisotropen Kristallen, also denjenigen der Kategorieen III, V, VI, VII, lassen sich nun mit Hilfe des sogenannten Indexellipsoids, dessen Halbachsen in die Richtungen der optischen Symmetrieachsen fallen und der Grösse nach die drei (bezw. zwei) Hauptbrechungsindices darstellen, in folgender Weise einfach entwickeln.

Man findet die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und Polarisationsrichtungen derjenigen ebenen Wellen, die sich in einer gegebenen Richtung fortpflanzen, indem man durch den Mittelpunkt des Indexellipsoids eine Ebene senkrecht zu dieser Richtung legt und die Hauptachsen der erhaltenen Schnittellipse bestimmt; diese Hauptachsen sind die gesuchten Polarisationsrichtungen, und ihre reziproken Werte die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, bezogen auf diejenige in Luft als Einheit, wobei jedoch zu beachten ist, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit jeder Welle durch diejenige Ellipsenachse bestimmt ist, welche auf der Polarisationsebene senkrecht steht. Die beiden Richtungen, für welche die Schnittellipse ein Kreis ist, also die Polarisationsrichtung unbestimmt und die beiden Wellengeschwindigkeiten einander gleich werden, sind die optischen Achsen. Auf der erwähnten Konstruktion beruht die Ableitung der mannigfachen Erscheinungen der Doppelbrechung, auf welche hier nicht eingegangen werden kann, und welche man z. B. in Liebischs „Physikalischer Kristallographie" ausführlich dargestellt findet.

Bei den zur Kategorie IV gehörigen Kristallen superponiert sich die optische Aktivität der gewöhnlichen Doppelbrechung; dies hat zur Folge, dass in der Richtung der Achse der Isotropie zirkulare, in allen gegen dieselbe geneigten Richtungen aber elliptische Polarisation stattfindet. Eine analoge Superposition von optischer Aktivität und gewöhnlicher Doppelbrechung könnte auch bei denjenigen optisch zweiachsigen Substanzen, welche „in sich gewendete" Kristallformen besitzen, auftreten, ist aber bisher noch nicht nachgewiesen worden, vielleicht weil das Drehungsvermögen in allen Richtungen, die nicht sehr kleine Winkel mit den optischen Achsen bilden, durch die Doppelbrechung zu sehr verdeckt wird. Theoretisch ist optische Aktivität in allen Gruppen möglich, welche weder ein Zentrum der Symmetrie, noch eine Symmetrieebene besitzen, also ausser in den schon genannten auch in den Gruppen 3, 8, 10, 22, 24, 27, 29, 32. Die Erfahrung lehrt jedoch, dass „in sich gewendete" Kristallform nicht umgekehrt notwendig mit optischem Drehungsvermögen verbunden ist, wofür die regulär tetartoedrischen Nitrate von Pb, Ba, Sr Beispiele darbieten. Bemerkenswert ist es, dass diejenigen (organischen) Körper, welche in Lösung optisch aktiv sind, stets in gewendeten Formen kristallisieren (Pasteur 1848), dass aber die meisten Kristalle mit Drehungsvermögen (z. B. $NaClO_3$, $NaBrO_3$) inaktive Lösungen liefern. Optische Aktivität sowohl im kristallisierten als im gelösten Zustande zeigen nur gewisse Kohlenstoffverbindungen, wie Strychninsulfat, weinsaures Rubidium etc.; vgl. darüber H. Traube, Jahrb. f. Mineralogie 1896, S. 788. —

Wir wenden uns nun zu den physikalischen Eigenschaften von niederer Symmetrie. Die wichtigste von denjenigen physikalischen Eigenschaften, durch welche sich auch alle regulären

Kristalle von amorphen Körpern unterscheiden, ist die Elastizität. Nach der Elastizitätstheorie ist die potentielle Energie der Volumeinheit eines homogen deformierten Kristalls eine quadratische Funktion der (von Kirchhoff so genannten) Deformationsgrössen; die in derselben auftretenden Koeffizienten sind die sogenannten Elastizitätskonstanten des Kristalls (vorausgesetzt, dass man die kristallographischen Achsen zu Koordinatenachsen gewählt hat). Nach der Symmetrie des elastischen Verhaltens sind, wie zuerst Minnigerode[1]) gezeigt hat, 9 Klassen von Kristallen zu unterscheiden, nämlich folgende:

a) Reguläres System, Gruppen 1—5, mit **3** Elastizitätskonstanten.
b) Hexagonales System, Gruppen 6—12; **5** Konstanten.
c) Hexagonales System, Gruppen 13—15; **6** Konstanten.
d) Hexagonales System, Gruppen 16 und 17; **7** Konstanten.
e) Tetragonales System, Gruppen 18, 19, 20, 23; **6** Konstanten.
f) Tetragonales System, Gruppen 21, 22, 24; **7** Konstanten.
g) Rhombisches System, Gruppen 25—27; **9** Konstanten.
h) Monoklines System, Gruppen 28—30; **13** Konstanten.
i) Triklines System, Gruppen 31, 32; **21** Konstanten.

Dass nicht mehr verschiedene Gruppen auftreten, hat seinen Grund darin, dass sowohl die elastischen Drucke, als die Deformationsgrössen zentrisch symmetrische Grössen sind. — Besonders anschaulich kommt die elastische Symmetrie zum Ausdruck in der Abhängigkeit des Dehnungskoeffizienten (d. h. der durch den Zug 1 in der Richtung des Zuges bewirkten Dilatation) von der Richtung; diese Abhängigkeit wird durch eine geschlossene Oberfläche dargestellt, wenn man auf jeder durch einen festen Punkt gelegten Zugrichtung den zugehörigen Dehnungskoeffizienten aufträgt. Aehnlich lässt sich der Torsionskoeffizient eines Kreiszylinders als Funktion der kristallographischen Orientierung der Zylinderachse darstellen. (Man vergleiche die zahlreichen Arbeiten von W. Voigt, über welche in Liebischs Phys. Krist., Kap. IX, eine Uebersicht gegeben ist; besonders auch die Darstellung im § 7 von Voigt, Kristallphysik, Leipzig 1898.) Besonders verdient hervorgehoben zu werden, dass bei den oben unter b) angeführten Gruppen des hexagonalen Systems alle gegen die Hauptachse gleich geneigten Richtungen elastisch gleichwertig sind, während dies für die übrigen Gruppen des hexagonalen Systems und für jene des tetragonalen nicht gilt. Ferner sind die sehr grossen Verschiedenheiten der Dehnungs- bezw. Torsionskoeffizienten für verschiedene Richtungen bemerkenswert, welche die Beobachtungen z. B. für Kalkspat, Dolomit, Turmalin, Baryt ergeben haben.

Die Kohäsionseigenschaften, wie Spaltbarkeit und Härte, in welchen sich die regulären Kristalle ebenfalls anisotrop erweisen, sind einer theoretischen Behandlung noch nicht zugänglich.

Ein physikalischer Vorgang, welcher an sich nicht zentrisch

[1]) Minnigerode, Gött. Nachr. 1884.

symmetrisch ist und daher zu einer ganz anderen Einteilung der Kristalle führt, ist die Elektrizitätserregung durch elastische oder thermische Deformationen (Piezo- und Pyroelektrizität). Sofern man sich auf homogene Deformationen beschränkt, können diese Erscheinungen nur an Kristallen ohne Zentrum der Symmetrie vorkommen. Insbesondere ist die pyroelektrische Erregbarkeit durch gleichförmige Erwärmung oder Abkühlung (abgesehen von den bisher noch nicht beobachteten Gruppen 30 und 32) denjenigen Gruppen (7, 10, 14, 17, 19, 22, 27, 29) eigen, welche eine ausgezeichnete polare Symmetrieachse besitzen, und bietet daher ein gutes Erkennungszeichen dieser Gruppen neben der geometrischen Form und den Aetzfiguren. Ausgezeichnete Beispiele für diesen Fall sind $KLiSO_4$, Turmalin, Kieselzinkerz, Struvit, Rohrzucker, Weinsäure, während z. B. Quarz, bei welchem die drei Nebenachsen, und Boracit, bei dem die vier dreizähligen Achsen polar sind, nur durch ungleichförmige Erwärmung oder Abkühlung elektrische Ladungen (abwechselnd + und — an den Enden der polaren Achsen) annehmen können.

Bestimmung der kristallographischen Symmetrie. Hat man durchsichtige Kristalle zu untersuchen, so wird man zweckmässig mit einer optischen Prüfung beginnen. Man wird sich zunächst mittels eines Polarisationsapparates für paralleles Licht oder eines mit polarisierendem und analysierendem Nikol versehenen Mikroskopes überzeugen, ob der Kristall optisch isotrop (einfach brechend oder zirkular polarisierend) oder anisotrop ist, und im letzteren Falle, wie die Auslöschungsrichtungen (das sind die Richtungen, welche den Polarisationsebenen der gekreuzten Nikols parallel sein müssen, damit der Kristall dunkel erscheint, also die Polarisationsrichtungen der in der Beobachtungsrichtung hindurchgehenden Wellen) gegen die Begrenzungen der Kristallflächen orientiert sind. Ferner wird man eine Untersuchung im konvergenten polarisierten Lichte (mit dem Nörrembergschen Apparat oder, bei kleinen Objekten, einem zur Beobachtung im konvergenten Lichte eingerichteten Mikroskop) vornehmen, indem man das Licht entweder durch geeignete parallele Flächen des Kristalls oder durch ein durch Anschleifen, eventuell Spalten, hergestelltes Flächenpaar fallen lässt; häufig wird es auch vorteilhaft sein und das Schleifen ersparen, wenn man den Kristall mit einer Flüssigkeit von annähernd gleichem Brechungskoeffizienten umgibt. An den nachstehend zu erwähnenden charakteristischen Interferenzerscheinungen, die man zunächst im homogenen Lichte beobachtet, wird man erkennen, ob der Kristall optisch einachsig oder zweiachsig ist und wie im letzteren Falle die optischen Achsen liegen. Bei einachsigen Kristallen erblickt man zwischen gekreuzten Nikols in Platten senkrecht zur optischen Achse konzentrische helle und dunkle Kreise, durchschnitten von zwei zueinander senkrechten dunklen Durchmessern, in Platten parallel zur Achse dagegen gleichseitige Hyperbeln; irgendwie anders orientierte Platten zeigen je nach ihrer Neigung zur Achse exzentrisch

liegende Systeme von Ellipsen oder Hyperbeln. Bei optisch zweiachsigen Kristallen sieht man in Platten senkrecht zur ersten Mittellinie, d. h. der Halbierungslinie des spitzen Winkels zwischen den optischen Achsen, falls der Achsenwinkel nicht zu gross ist, ein System von Lemniscaten, welches von zwei zueinander senkrechten dunklen Geraden oder zwei dunklen gleichseitigen Hyperbelästen durchschnitten wird, je nachdem die Achsenebene mit einem der Nikolhauptschnitte zusammenfällt (Normalstellung) oder 45° bildet (Diagonalstellung). In Platten senkrecht zur zweiten Mittellinie (Halbierungslinie des stumpfen Achsenwinkels) oder parallel zur Ebene der optischen Achsen treten Systeme konzentrischer Hyperbeln auf, welche im letzteren Falle genau gleichseitig sind, im ersteren nicht. Endlich ist noch zu bemerken, dass das Interferenzbild in Platten senkrecht zu einer optischen Achse eines zweiachsigen Kristalls aus nahezu kreisförmigen Kurven besteht, welche von einem dunklen Streifen durchschnitten werden. Im weissen Licht sind nur in hinreichend dünnen Platten oder solchen, die nicht viel von der zu einer optischen Achse senkrechten Lage abweichen, Interferenzkurven sichtbar; die Symmetrie der Farbenverteilung, welche man dann bei der Normal- bezw. Diagonalstellung der Platte beobachtet, und welche von der Lage der Mittellinien für die einzelnen Farben abhängt, gestattet zu entscheiden, ob das Kristallsystem rhombisch, monoklin oder triklin ist. (Man unterscheidet bei monoklinen Kristallen drei Arten der „Dispersion der optischen Symmetrieachsen“: 1. geneigte Dispersion, wenn die optischen Achsen in der Symmetrieebene liegen, 2. horizontale und 3. gekreuzte Dispersion, wenn die Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene und die erste bezw. zweite Mittellinie parallel der letzteren liegt.)

Nachdem man durch diese optischen Erscheinungen entweder schon Gewissheit, oder doch einen gewissen Anhalt in Betreff der Symmetrie des zu bestimmenden Kristalls gewonnen hat — was namentlich bei komplizierten Kombinationen mit unregelmässiger Flächenausbildung von grossem Nutzen sein kann —, wird man zur Winkelmessung mittels des Reflexionsgoniometers übergehen, zuvor jedoch zur Orientierung eine perspektivische, die Entwicklung der einzelnen Flächen möglichst wiedergebende Skizze, in welcher man die einzelnen Flächen irgendwie mit Buchstaben bezeichnet, entwerfen.

Die Gesamtheit der Winkelmessungen wird nun über die Symmetrie der geometrischen Form näheren Aufschluss geben (insofern gleiche Winkel zwischen gleichwertigen Flächen liegen), ferner aber zur Bestimmung der Achsenelemente (geometrischen Konstanten) des Kristalls dienen. Die Wahl der Fundamentalflächen ist nur bei monoklinen und triklinen Kristallen noch willkürlich (bei ersteren diejenige von *100* und *001*, bei letzteren auch die von *010*), dagegen kann man einer vierten beobachteten Fläche, die mit keinen zwei der ersteren in einer Zone liegt, beliebige Indices, z. B. *111*, erteilen und dementsprechend aus ihren (direkt oder indirekt ermittelten) Neigungen zu den Fundamentalflächen die Achseneinheiten $a:b:c$ berechnen. (Die

Winkel zwischen den Achsen sind bereits durch die Festlegung der Fundamentalflächen bekannt.) Für die übrigen Kristallflächen braucht man zur Bestimmung ihrer Indices höchstens je zwei Winkelmessungen (aus verschiedenen Zonen), man pflegt aber womöglich deren mehr auszuführen, um eine Kontrolle für die berechneten Achsenelemente und Indices zu erhalten.

Wenn die Flächenentwicklung des Kristalls Zweifel bestehen lässt, welcher Gruppe des Kristallsystems letzterer angehört, so wird die Untersuchung auf Aetzfiguren, pyroelektrisches Verhalten etc. zu richten sein. Endlich wird man nach Ermittlung der Symmetrie und der geometrischen Konstanten noch weitere charakteristische physikalische Eigenschaften prüfen; vor allem ist der (positive oder negative) Charakter und die Stärke der Doppelbrechung und bei optisch zweiachsigen Kristallen der Winkel zwischen den optischen Achsen, sowie bei monoklinen und triklinen die Orientierung der optischen Symmetrieachsen für verschiedene Farben zu bestimmen; womöglich wird man auch die Hauptbrechungsindices selbst nach der Methode der Totalreflexion oder der Prismenmethode messen und eventuell die Absorptionserscheinungen (den Pleochroismus) untersuchen.

Polymorphie. Wenngleich im allgemeinen jeder Substanz eine bestimmte, für sie charakteristische kristallographische Symmetrie und Kristallform zukommt, so gibt es doch auch viele Fälle, wo eine Substanz verschiedene Kristallformen besitzt. Das Auftreten einer und derselben Substanz (nicht nur bei gleicher chemischer Zusammensetzung, sondern auch bei gleicher Konstitution) in zwei oder mehr verschiedenen Kristallformen, d. h. mit verschiedener Symmetrie oder doch verschiedenen Achsenelementen, nennt man Dimorphie bezw. Polymorphie. Zuerst wurde diese Erscheinung von E. Mitscherlich an dem Salz $NaH_2PO_4 + H_2O$ (1821) und am Schwefel (1823) nachgewiesen. Die verschiedenartigen Kristalle einer polymorphen Substanz sind als verschiedene Modifikationen, ganz analog den verschiedenen Aggregatzuständen, aufzufassen (man bezeichnet sie daher auch wohl als physikalisch isomer im Gegensatz zu chemisch isomeren Substanzen).

Einige wichtige Beispiele polymorpher Körper sind folgende. (Wegen der Gruppen, welchen die einzelnen Modifikationen angehören, vgl. unsere frühere Aufzählung bei der Uebersicht der 32 Gruppen.)

C, S, Se, Sn; Cu_2S, ZnS, HgS, FeS_2; As_2O_3, Sb_2O_3, SiO_2 (Quarz und Tridymit), TiO_2; AgJ, HgJ_2; $CaCO_3$, KNO_3, $NaClO_3$, $KClO_3$, NH_4NO_3; K_2SO_4: $NiSO_4 + 6H_2O$, $MgSO_4 + 7H_2O$, $FeSO_4 + 7H_2O$, $NaH_2PO_4 + H_2O$, Boracit, Al_2SiO_5 (Andalusit, Disthen und Sillimanit), Humitgruppe, Zoisit und Epidot, Leucit, Kalifeldspat; ferner viele organische Verbindungen, wie Chlor-m-dinitrobenzol, Chlor-o-dinitrobenzol, Benzophenon, β-Dibrompropionsäure, Monochloressigsäure, Mononitrotetrabrombenzol, Benzoin, Perchloräthan, Hydrochinon, Malonamid, m-Nitroparaacettoluid.

Die Polymorphie ist (im Gegensatz zur chemischen Isomerie) auf den festen Aggregatzustand beschränkt, d. h. bei der Sublimation polymorpher Modifikationen entstehen identische Dämpfe, bei der Auflösung indentische Lösungen, ebenso wie der Dampf von Eis und Wasser der gleiche ist und die Auflösung von Eis oder Wasser in Alkohol den gleichen wässerigen Alkohol liefert.

Wohl aber ist der Dampfdruck zweier polymorpher Modifikationen (wie auch ihre Löslichkeit) im allgemeinen verschieden; im allgemeinen können daher auch zwei polymorphe Formen miteinander nicht im Gleichgewicht sein, indem der Dampf der Form mit grösserem Sublimationsdruck zu derjenigen mit geringerem Sublimationsdruck hinüberdestillieren und so eine Form auf Kosten der anderen wachsen wird. Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen kann offenbar nur bei der Temperatur bestehen, bei welcher beide den gleichen Dampfdruck besitzen, d. h. im Schnittpunkte der beiden Dampfdruckkurven, genau wie wir S. 75 fanden, dass die Koexistenz des flüssigen und festen Aggregatzustandes ebenfalls an die Gleichheit des Dampfdrucks geknüpft ist.

Der Punkt, in welchem die beiden Modifikationen koexistent sind, heisst Umwandlungstemperatur; oberhalb desselben ist nur die eine, unterhalb desselben nur die andere Modifikation stabil, genau so wie unterhalb null Grad Wasser gefriert, oberhalb null Grad Eis auftaut. Ein wichtiger Unterschied ist nur der, dass kein fester Stoff sich über seine Schmelztemperatur erwärmen lässt, ohne zu schmelzen, dass aber die meisten Modifikationen sich oberhalb ihrer Umwandlungstemperatur ziemlich lange aufbewahren lassen, ohne in die stabilere Modifikation überzugehen, einzelne sogar überhaupt keine Neigung hiezu verraten. So können Calcit und Aragonit innerhalb weiter Grenzen der Temperatur nebeneinander bestehen, andere, wie Diamant und Graphit, konnten bisher überhaupt nicht durch blosse Temperaturänderung ineinander übergeführt werden. Häufig wird der Uebergang in die stabilere Modifikation durch Berührung bereits umgewandelter Substanz erleichtert, gerade wie das Gefrieren einer unterkühlten Flüssigkeit durch Berührung mit bereits gefrorener Substanz eingeleitet werden kann [1]).

Der Energieinhalt zweier Modifikationen findet sich in der Regel merklich verschieden, wie es ja auch beim flüssigen und festen Aggregatzustand der Fall ist; die Wärmeentwicklung bei dem Übergang einer Modifikation in die andere heisst Umwandlungswärme.

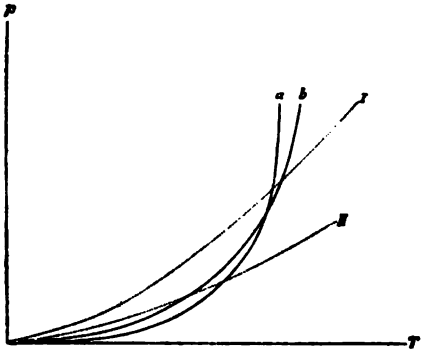
Die hier obwaltenden Verhältnisse lassen sich am besten an der Hand der umstehenden Fig. 8 erkennen, die uns, ähnlich wie Fig. 4, S. 76, die Dampfdruckkurven der verschiedenen Modifikationen darstellt. Der Schnittpunkt der beiden Kurven a und b, die den Modifikationen A und B entsprechen sollen, ist der Umwandlungspunkt; denn

[1]) Vgl. hiezu besonders die Literaturzusammenstellung und die Versuche von W. Schwarz, Umkehrbare Umwandlungen polymorpher Körper, Preisschrift der phil. Fakultät. Göttingen 1892.

in ihm ist der Dampfdruck beider Modifikationen der gleiche. Unterhalb desselben besitzt *A* den kleineren Dampfdruck und ist deshalb stabil; oberhalb desselben ist umgekehrt aus dem gleichen Grunde *B* die stabilere Modifikation.

Der Schmelzpunkt jeder Modifikation liegt im Schnittpunkt mit der Dampfdruckkurve des Schmelzflusses. Zwei Fälle sind hier offenbar möglich[1]). Entweder schneidet diese Dampfdruckkurve die Kurven *a* und *b* oberhalb des Umwandlungspunktes, d. h. die Kurve hat den Verlauf der gestrichelt gezeichneten Kurve I; oder aber das Schneiden findet unterhalb desselben statt, d. h. die Kurve hat den Verlauf der gestrichelt gezeichneten Kurve II. Nur im ersteren Falle ist der Umwandlungspunkt tatsächlich zu erreichen; im zweiten ist dies nicht möglich, weil vorher die Modifikationen schmelzen. Ein Beispiel des ersten Falles ist der Schwefel; erwärmen wir rhombischen Schwefel auf 95,6°, so geht er in die monokline Modifikation über, kühlen wir monoklinen Schwefel unter 95,6° ab, so verwandelt er sich in die rhombische Form. Ein Beispiel des zweiten Falles ist das Benzophenon, das in zwei Modifikationen von verschiedenem Schmelzpunkte existiert, und zwar muss, wie aus Fig. 8 ersichtlich, die stabile Modifikation den höheren Schmelzpunkt haben. Man kann in letzterem Falle demgemäss auch nicht die eine Modifikation aus der anderen durch blosses Erwärmen oder Abkühlen erhalten; man muss vielmehr durch geeignetes Unterkühlen des Schmelzflusses die instabile Modifikation zur Kristallisation zu bringen suchen[2]).

Fig. 8.



„Flüssige Kristalle". Zur Erklärung der Kristallstruktur müssen wir offenbar annehmen, dass zwischen den Molekülen Kräfte wirken, die ihre gesetzmässige Anordnung bedingen. Je grösser diese Kräfte sind, umso fester wird das Gefüge der Moleküle, umso schwerer deformierbar der Kristall sein. Werden umgekehrt diese Kräfte sehr schwach, so ist es denkbar, dass bereits unter dem Einflusse der Erdschwere wie auch der Kapillarspannung des Kristalls eine Deformation stattfindet, während eine Orientierung der Moleküle bestehen bleibt, d. h. wir erhalten einen flüssigen Kristall.

In der Tat beobachtete Reinitzer[3]) vor einigen Jahren beim Cholesterylbenzoat eine eigentümliche flüssige, aber trübe Modifikation,

[1]) Ostwald, Allg. Chemie, 1. Aufl., I 695 (1885); 2. Aufl., I 948 (1891).

[2]) Vgl. hiezu K. Schaum, Arten der Isomerie. Habilitationsschrift. Marburg 1897.

[3]) Monatsschr. f. Chem. 9. 435 (1888).

die bei gekreuzten Nikols hell erscheint, also doppelbrechend ist. Das optische Verhalten dieses Körpers, wie auch das einiger von Gattermann[1]) aufgefundener Substanzen, bei denen ganz ähnliche Erscheinungen auftreten, wurde dann in eingehender Weise von O. Lehmann[2]) untersucht. Dabei zeigte sich nun, dass in der Tat die fraglichen Modifikationen tropfbar flüssig sind, und dass freie Tröpfchen die Struktur von Sphärokristallen besitzen und wie Sphärokristalle bei gekreuzten Nikols das schwarze Kreuz zeigen[3]). Man kann also vielleicht annehmen, dass eine radial angeordnete Orientierung der Moleküle sich in solchen Flüssigkeitströpfchen herstellt.

Erwärmt man die beschriebene, trübe Modifikation, so findet bei einer ganz bestimmten Temperatur eine Klärung statt, und gleichzeitig verschwindet die Doppelbrechung. Dieser Punkt wäre hienach der Schmelzpunkt des flüssigen Kristalls, d. h. es hört an diesem Punkte auch die Orientierung der Moleküle auf.

In neuester Zeit sind jedoch von G. Tammann[4]), wie es scheint, sehr begründete Bedenken gegen die vorstehenden Beobachtungen und Auffassungen geltend gemacht worden. Die genauere Untersuchung des Cholesterylbenzoats zeigte, dass die trübe Schmelze sich mit der Zeit durch Absitzen kleiner fester Sphärokristalle klärt und dass der sogenannte „flüssige Kristall" aus einer isotropen Flüssigkeit und zahllosen kleinen Sphärokristallen besteht. In anderen Fällen findet nach Tammann beim Schmelzen lediglich eine Schichtenbildung statt, d. h. der flüssige Kristall wäre hienach eine Emulsion, zu deren optischen Eigenschaften ebenfalls eine Aufhellung des Feldes zwischen gekreuzten Nikols gehört. Tatsächlich treten die beschriebenen Erscheinungen immer mehr zurück, je sorgfältiger man die Präparate reinigt. Freilich muss man, wenn man an der Auffassung einer Emulsion festhält, die Möglichkeit zugeben, dass klare Kristalle sich beim Schmelzen entmischen können, wofür bisher ein Beispiel nicht bekannt war. Man wird also noch die Resultate weiterer Untersuchungen abwarten müssen, insbesondere darüber, ob es möglich ist, durch geeignete Mischungen künstlich die den „flüssigen Kristallen" zugeschriebenen Erscheinungen hervorzurufen.

Der amorphe Zustand. Kühlt man eine homogene Flüssigkeit hinreichend ab, so gewinnt sie im allgemeinen die Fähigkeit der Kristallisation; an gewissen Punkten im Innern der Flüssigkeit entstehen Kerne, die mit einer mehr oder weniger grossen Geschwindigkeit weiterwachsen und schliesslich bei hinreichend niedriger Temperatur die ganze Flüssigkeit zur Kristallisation bringen. Ein flüssiger

---

[1]) Ber. der Deutschen Chem. Ges. **23.** 1738 (1890).

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **4.** 462, **5.** 427 ff. Ber. der Deutschen Chem. Ges. **23.** 1745. Wied. Ann. **40.** 401 (1890).

[3]) Vgl. hiezu besonders auch R. Schenck, Die kristallinischen Flüssigkeiten. Habilitationsschrift. Marburg 1897.

[4]) Ann. d. Phys. **4.** 524 (1901), **8.** 103 (1902).

Stoff wird sich also umso leichter unterkühlen, d. h. unter seinen Schmelzpunkt abkühlen lassen, je weniger Kerne sich in ihm bilden und mit je geringerer Geschwindigkeit letztere weiterwachsen.

Denken wir uns eine Flüssigkeit plötzlich bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur abgekühlt, so wird offenbar sowohl die Fähigkeit zur Kernbildung verschwinden müssen, weil hier die Molekularbewegung aufhört und daher auch kein für die Bildung eines kleinen Kristalls günstiger Zusammenstoss der Moleküle (vgl. hiezu Buch II, Kap. 2) erfolgen kann, wie auch die Möglichkeit des Weiterwachsens eines Kerns, weil die Kristallisationsgeschwindigkeit beim absoluten Nullpunkt null werden muss. Wir sehen also, dass beim absoluten Nullpunkt der Temperatur der Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit ein praktisch völlig stabiler wird; es ist selbstverständlich, dass zugleich infolge Aufhörens der Molekularbewegung die den Flüssigkeiten sonst eigentümliche leichte Verschiebbarkeit der Teilchen aufhört, während (im Gegensatz zum kristallisierten Zustand) die völlige Isotropie erhalten bleibt.

Zahlreiche Erfahrungen weisen nun darauf hin, dass ein derartiger Zustand bei vielen Substanzen auch bei gewöhnlichen und selbst höheren Temperaturen möglich ist, d. h. dass auch hier der Zustand der starken Unterkühlung ein relativ stabiler werden kann; man bezeichnet seit langem einen derartigen Zustand (im Gegensatz zum kristallisierten) als amorphen[1]).

Die Charakterisierung des amorphen Zustandes ist nach dem vorigen gegeben; äusserlich sind wegen der grossen inneren Reibung und des Auftretens einer starken Verschiebungselastizität, die auf eine starke gegenseitige Wechselwirkung der Moleküle zurückzuführen ist, die Merkmale des festen Aggregatzustandes vorhanden; von den Kristallen aber unterscheiden sich die amorphen Substanzen durch die völlige Isotropie einerseits und das Fehlen eines Schmelzpunktes anderseits; beim Erwärmen geht der amorphe Zustand kontinuierlich und allmählich in den gewöhnlichen tropfbar flüssigen über, indem alle Eigenschaften ohne den geringsten Sprung mit der entsprechenden Temperaturerhöhung sich ändern.

Da die amorphen Substanzen (wie z. B. die Gläser) eine deutliche Verschiebungselastizität besitzen, so müsste eine solche im Sinne dieser Auffassung in wenn auch sehr kleinem Grade auch den gewöhnlichen Flüssigkeiten, ja selbst den Gasen zukommen; bisher ist allerdings, wahrscheinlich wegen der grossen Kleinheit jener Eigenschaft, ein solcher Nachweis nicht erbracht worden.

Gute Beispiele für den amorphen Zustand liefern Quarz und die Silikate (Gläser), ferner zahlreiche Metalloxyde u. s. w. Für das chemische Arbeiten bietet das Auftreten amorpher Niederschläge, die sich schlecht auswaschen lassen und in der Regel fremde Substanzen „mitreissen", d. h. gelöst oder adsorbiert enthalten, häufig Hindernisse.

Bisweilen ist in endlichen Zeiträumen von einer Kristallisation amorpher Substanzen nichts zu bemerken; in anderen Fällen tritt eine solche ganz allmählich, wie bei der sogenannten „Entglasung" auf; in einzelnen Fällen findet sie explosions-

[1]) Die hier dargelegte Auffassung des amorphen Zustandes findet sich entwickelt und eingehend begründet in der Schrift von G. Tammann, „Schmelzen und Kristallisieren", Leipzig 1903, bei Ambrosius Barth.

artig heftig statt. Hiefür ist in der oben zitierten Monographie Tammanns ein gutes Beispiel in dem von Grove (1855) entdeckten explosiven Antimon angegeben. Es scheidet sich nämlich dies Metall bei der Elektrolyse von Antimonchlorürlösungen amorph ab (ausserdem enthält es immer Einschlüsse von Antimonchlorür); mit dem Uebergang in den kristallisierten Zustand ist eine Entwicklung von 21 Cal. pro g Substanz verbunden. Erhitzt man einen Punkt des amorphen Antimons auf 100—160°, so findet eine rasche Kristallisation statt, die infolge der damit verbundenen starken Temperatursteigerung sich mit explosionsartiger Geschwindigkeit fortpflanzt.

IV. Kapitel.

Die physikalischen Gemische.

Allgemeines. Während wir uns in den vorhergehenden Kapiteln hauptsächlich mit dem Verhalten chemisch einheitlicher Substanzen beschäftigten, sollen im folgenden die wichtigsten Eigenschaften physikalischer Gemische besprochen werden. Unter einem physikalischen Gemisch wollen wir einen in jedem Punkte physikalisch wie chemisch homogenen Komplex verschiedener Stoffe verstehen. Je nach dem Aggregatzustande desselben werden wir gasförmige, flüssige und feste Gemische zu unterscheiden haben; im speziellen Falle nennen wir sie Gasgemische, Lösungen, isomorphe Gemenge, Legierungen u. dergl.

Die physikalischen Gemische dürfen also nicht mit den grob mechanischen Gemengen fester oder flüssiger Körper (Pulver, Emulsionen u. dergl.) verwechselt werden, deren einzelne Bestandteile sich ohne in Betracht kommende Arbeitsleistung (Auslesen unter dem Mikroskop, Sonderung durch die Schwere, Ausschlämmen u. s. w.) voneinander trennen lassen; sie sind vielmehr durch gegenseitige molekulare Durchdringung der verschiedenen Stoffe, aus welchen sie gebildet sind, entstanden, und die Trennung der Komponenten voneinander ist dementsprechend meistens mit einem sehr bedeutenden Arbeitsaufwande verknüpft, dessen Kenntnis übrigens von der allergrössten Wichtigkeit ist. Von den chemisch einheitlichen Stoffen unterscheiden sich die physikalischen Gemische im Sinne der Molekularhypothese dadurch, dass jene aus gleichartigen, diese aus verschiedenartigen Molekülen bestehen.

Nur die Gase besitzen sämtlich die Eigenschaft der unbeschränkten Mischbarkeit; das Lösungsvermögen verschiedener Flüssigkeiten gegeneinander, sowie einer Flüssigkeit gegen feste Stoffe ist meistens ein beschränktes, und noch viel seltener besitzen die kristallisierten Substanzen die Fähigkeit, in allen Verhältnissen Mischkristalle zu bilden.

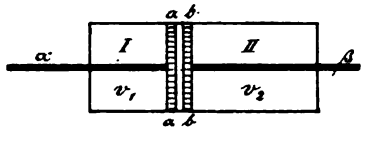
Gasgemische. Am einfachsten liegen, wie zu erwarten, die Verhältnisse bei den durch gegenseitige Durchdringung (Diffusion) verschiedener Gase entstandenen Gemischen. In dem Falle, dass keine chemische Einwirkung mit der Vermengung verbunden ist, bleiben die Eigenschaften der einzelnen Gase im Gemische unverändert, d. h. jedes

Gas verhält sich für sich so, als ob die anderen gar nicht zugegen wären; der auf die Gefässwände ausgeübte Druck, die Fähigkeit, Licht zu absorbieren und zu brechen, das Lösungsvermögen in einem beliebigen Lösungsmittel, die spezifische Wärme u. s. w., alle diese Eigenschaften erfahren durch die Vermischung keine Aenderung. Man kann daher die Eigenschaften, welche ein Gasgemisch von bestimmter Zusammensetzung annehmen wird, vorhersagen, wenn man die Eigenschaften der einzelnen Komponenten studiert hat. Dies Verhalten kann ebenfalls als ein Charakteristikum der idealen Gase angesehen werden; vermutlich wird man übrigens bei genauerer Untersuchung kleine Abweichungen der obigen Regeln finden, wie ja die Gasgesetze sämtlich nur Näherungsregeln sind; wenigstens ist bereits erwiesen, dass der von einem Gasgemische ausgeübte Druck nicht absolut streng dem Summationsgesetze folgt.

Mischt man zwei Gase, indem man sie bei konstant erhaltenem Volumen ineinander diffundieren lässt, so findet keine Wärmeentwicklung und auch keine Leistung äusserer Arbeit statt; die Gesamtenergie bleibt somit bei diesem Vorgange ungeändert. Wohl aber kann der Vorgang, richtig geleitet, äussere Arbeit leisten, wie schon daraus zu schliessen, dass die gegenseitige Vermischung zweier Gase ein von selbst sich abspielender Vorgang ist, und zwar gewinnt man, wie immer, so auch hier das Maximum der Arbeitsleistung, wenn man die Vermischung umkehrbar leitet.

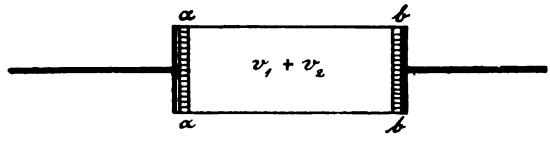
Es lässt sich nun in der Tat ein sehr einfacher Mechanismus angeben, der in der gewünschten Weise funktioniert und auf der Eigenschaft gewisser Scheidewände beruht, für gewisse Stoffe durchlässig zu sein, für andere nicht; derartige Wände, die in neuerer Zeit ein mächtiges Hilfsmittel theoretischer und experimenteller Forschung geworden sind, bezeichnen wir als „halbdurchlässige“ oder „semipermeable“. Es mögen sich (Fig. 9) in der Abteilung I eines Zylinders, deren Volumen v_1 betrage, n_1 g-Molekeln eines Gases, und in der Abteilung II, deren Volumen v_2 betrage, n_2 g-Molekeln eines zweiten Gases befinden; das System werde während des Vorganges auf der konstanten Temperatur T gehalten. In dem Zylinder sollen zwei Stempel a und b gut schliessend verschiebbar sein, und zwar soll a durchlässig für das erste, undurchlässig für das zweite Gas sein, während umgekehrt b das zweite Gas frei passieren lässt, nicht aber das erste. Zwei Kolbenstangen α und β, die die beiden Deckel luftdicht schliessend durchsetzen, dienen dazu, die Bewegung der Zylinder nach aussen zu übertragen. Anfänglich seien die Stempel dicht aneinander geschoben; dann wird das erste Gas auf den Stempel b einen Druck ausüben, nicht aber auf a, den es ja frei passieren kann, und umgekehrt wird das zweite Gas vermöge seiner Expansivkraft aus dem gleichen Grunde nur den Stempel a zu

Fig. 9.



bewegen trachten. Wenn wir an den Kolbenstangen keine Arretierung anbringen, so wird infolge jener Druckwirkungen eine Verschiebung der Stempel bis zu den Enden der Zylinder eintreten, wie wir sie in Fig. 10 gezeichnet sehen; gleichzeitig hat eine Vermischung der beiden Gase stattgefunden. Drücken wir umgekehrt auf die beiden

Fig. 10.



Kolbenstangen, so wird das erste Gas nur der Bewegung von Stempel *b*, das zweite nur der Bewegung von Stempel *a* Widerstand leisten; schieben wir die Stempel an ihren ursprünglichen Platz zurück, so findet eine Entmischung statt und zwar bringen wir die beiden Gase gleichzeitig auf ihre ursprünglichen Volumina. Der Vorgang ist also vollkommen reversibel.

Die Arbeit, die bei der Vermischung gewonnen werden kann, ist nun leicht zu berechnen; während der Expansion drückt jedes Gas mit seinem jeweiligen Partialdruck auf den Stempel, der ihm den Durchgang verwehrt, und leistet demgemäss genau die gleiche Arbeit, als wenn das zweite Gas gar nicht zugegen wäre. Da die n_1 Molekeln des ersten Gases von v_1 auf $v_1 + v_2$ sich ausdehnen, so ist die von ihm geleistete Arbeit nach S. 56

$$A_1 = n_1 RT ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}$$

und für das zweite Gas findet sich

$$A_2 = n_2 RT ln \frac{v_1 + v_2}{v_2},$$

also in Summa

$$A = A_1 + A_2 = RT \left(n_1 ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 ln \frac{v_1 + v_2}{v_2} \right), \quad (I)$$

eine Formel, die zuerst Lord Rayleigh[1]), später unabhängig und ausführlicher Boltzmann[2]) entwickelte. Während der Arbeitsleistung würde sich natürlich, da die blosse Vermischung keine Wärmeerscheinung zur Folge hat, das System abkühlen, wenn wir es nicht auf konstanter Temperatur erhielten; unter diesen Umständen wird also die äquivalente Menge von Wärme der Umgebung entnommen, genau wie bei der Expansion oder Kompression eines einzelnen Gases.

Aus der Gleichung (S. 25)

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

folgt in unserem Falle, da U gleich Null ist (S. 55),

[1]) Phil. Mag. **49.** 311 (1875).
[2]) Wiener Sitzungsber. 1878, II S. 733.

$$A = T \frac{dA}{dT},$$

oder integriert

$$ln A = ln T + C,$$

worin C eine Konstante bedeutet; daraus folgt

$$A = c\,T,$$

worin c eine neue Konstante bedeutet.

Die Thermodynamik bestätigt also unser obiges Resultat insofern, als sie Proportionalität zwischen A und der absoluten Temperatur verlangt, was in der Tat mit der auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Formel übereinstimmt.

So anschaulich obige Herleitung unzweifelhaft ist, so darf doch nicht übersehen werden, dass sie beweiskräftig erst durch den Nachweis wird, dass die zu dem Prozess benutzten, halbdurchlässigen Wände sich in jeweiligem Falle auch wirklich realisieren lassen; thermodynamische Betrachtungen dürfen eben nur mit in der Natur möglichen, nicht mit fingierten Kreisprozessen angestellt werden, wenn anders sie den Rang naturwissenschaftlicher Beweise, nicht den willkürlicher Spekulationen einnehmen sollen. Ich möchte dies umso mehr betonen, als man sich bisweilen ziemlich leicht über die Frage nach der Ausführbarkeit des betreffenden Prozesses hinweggesetzt hat. Da nun die „halbdurchlässigen Wände" in neuerer Zeit eine ungemein wichtige Rolle in vielen Betrachtungen spielen und ihre Einführung der Rechnung häufig grosse Vereinfachung und Anschaulichkeit verschafft, so mögen über die Berechtigung, sie zu thermodynamischen Schlussfolgerungen zu verwerten, einige Worte hinzugefügt werden.

In gewissen Fällen lassen sich Wände von der gewünschten Beschaffenheit unzweifelhaft herstellen; so besitzt Palladiumblech, besonders bei höheren Temperaturen, die Eigenschaft, Wasserstoff leicht hindurchzulassen, andere Gase aber zurückzuhalten. Durch eine mit Wasser benetzte Membran wird ein in Wasser sehr leicht lösliches Gas schnell hindurchdiffundieren, nicht aber ein schwer lösliches. Ueberbindet man daher einen mit seiner Oeffnung nach oben gerichteten Trichter, dessen anderes Ende mit einem Quecksilbermanometer kommuniziert, mit schwach befeuchteter Schweinsblase und leitet man Ammoniakgas unter ein über den Trichter gestülptes Becherglas, so beobachtet man alsbald, wie ich mich überzeugte, eine nach Zehntelatmosphären zählende Drucksteigerung, welche von dem Partialdruck des hineindiffundierten Ammoniaks herrührt[1]). Somit liesse sich die Fig. 9 und 10 gezeichnete Versuchsanordnung realisieren, wenn es sich um die Vermischung von Ammoniak und Wasserstoff handelt. Damit ist gleichzeitig im höchsten Maasse wahrscheinlich gemacht, dass die S. 103 erhaltene Formel (I) allgemein gültig ist, indem sie für einen Fall streng bewiesen und doch kaum anzunehmen ist, dass die Gültigkeit eines derartigen Naturgesetzes von der sozusagen zufälligen Frage abhängt, ob wir im jeweiligen Falle im Besitze der gewünschten Wände sind oder nicht.

Ein weiteres, noch schlagenderes Argument haben wir darin zu erblicken, dass man noch andere Kreisprozesse ersonnen hat, welche die Vermischung isotherm und reversibel vollführen lassen und das gleiche Endresultat liefern, wie schon 1878 von Boltzmann ausführlich gezeigt wurde. Ein derartiger Kreisprozess sei in einer, wie mir scheint, erheblich vereinfachten Form beschrieben. Denken wir uns im Besitze eines Lösungsmittels, welches eines der beiden zu vermischenden Gase sehr leicht, ein zweites aber äusserst schwierig löst. Wasser repräsentiert z. B. für das Gasepaar Stickstoff und Schwefelwasserstoff, noch viel mehr für Stickstoff und Chlorwasserstoff, ein Lösungsmittel der gewünschten Be-

[1]) Dies einfache Experiment empfiehlt sich als Vorlesungsversuch.

schaffenheit. Wenn es sich also um die Entmischung von Chlorwasserstoff und Stickstoff handelt, so bringen wir etwa zunächst das Gasgemisch auf ein sehr grosses Volumen V, setzen es hierauf in Verbindung mit einem grossen Volumen wässeriger Chlorwasserstofflösung, deren Konzentration gerade so gewählt ist, dass der Partialdruck der Salzsäure über ihr gleich ist dem Partialdruck dieses Gases im Gasgemische vom Volumen V. Wenn wir daher Gasgemisch und Lösung miteinander in Berührung bringen, so wird weder Salzsäuregas in Lösung gehen, noch aus der Lösung entweichen. Komprimieren wir nun das Gasgemisch in steter Berührung mit der Lösung auf ein Volumen, welches klein ist im Vergleich zu V, so wird die Salzsäure so gut wie vollständig in Lösung gehen. Trennen wir hierauf den in fast völliger Reinheit zurückbleibenden Stickstoff von der Lösung und setzen das gelöste Quantum Salzsäure in Freiheit, so ist die gewünschte Entmischung vollzogen; vernachlässigen wir die Dampfspannung des Wassers, was keine Bedenken erregen kann, wenn wir bei niedriger Temperatur operieren, zumal da der beigemengte Wasserdampf durch Kompression der beiden Gase leicht wieder fast völlig zu entfernen ist, sowie die Löslichkeit des Stickstoffs in der Lösung, so ist leicht nachzuweisen, dass die bei der Entmischung aufzuwendende Arbeit wiederum durch die Formel (I) sich ergibt. Wählen wir ein Lösungsmittel, bei dem die Löslichkeit des Stickstoffs nicht zu vernachlässigen ist, welches aber die beiden Gase verschieden stark löst, so können wir durch wiederholte Ausführung eines dem zuletzt beschriebenen ähnlichen Kreisprozesses, also durch „fraktionierte Lösung", die Entmischung der beiden Gase ebenfalls reversibel und isotherm vollziehen, und, ohne dass es nötig wäre, die Rechnung auszuführen, schliessen wir aus dem zweiten Hauptsatze, dass die aufzuwendende Arbeit sich aus Formel (I) berechnen lassen muss, weil deren Gültigkeit ja bereits für das Stickstoff-Chlorwasserstoffgemisch erwiesen wurde. Nehmen wir jetzt ein ganz beliebiges Gasepaar, so wird sich immer ein Lösungsmittel ausfindig machen lassen, das die beiden Gase verschieden stark löst (andernfalls wären sie eben chemisch identisch) und demgemäss wird sich immer ein Kreisprozess realisieren lassen, bei dessen Berechnung Formel (I) sich ergibt; letztere gilt also allgemein und damit ist gleichzeitig bewiesen, dass es gestattet ist, mit halbdurchlässigen Wänden in jedem Falle zu operieren, wo es sich um die Mischung oder Entmischung chemisch verschiedener Gase handelt.

Physikalische Eigenschaften flüssiger Gemische. Komplizierter wie bei den Gasen liegen die Verhältnisse bei den flüssigen und festen Gemischen; hier ist mit der Vermischung im allgemeinen eine Aenderung der Eigenschaften, welche den einzelnen Bestandteilen vor der Vermischung zukommen, verbunden. Das Volum einer Mischung zweier Flüssigkeiten ist im allgemeinen von der Summe der Volumina der einzelnen Bestandteile verschieden, indem mit der Vermischung eine, freilich meistens nicht sehr bedeutende, Kontraktion oder Dilatation verbunden ist, und ebensowenig ist die Farbe, Lichtbrechung, spezifische Wärme u. s. w. der Mischung so, wie sie sich aus den Eigenschaften der Bestandteile berechnen würde, wenn dieselben in der Mischung erhalten blieben. Allein häufig erhält man wenigstens annähernd stimmende Resultate, wenn man gewisse Eigenschaften eines physikalischen Gemisches aus denen der Bestandteile so berechnet, als ob dieselben bei der Vermischung sich nicht änderten.

Derartige Eigenschaften wollen wir nach dem Vorschlage Ostwalds „additive" nennen; das Wesentliche derselben wird am besten an der Hand von Beispielen klar werden.

Viele Flüssigkeiten, sowie auch feste Körper und Flüssigkeiten lassen sich zu einem homogenen flüssigen Aggregate vereinigen, dessen Volumen sehr nahe gleich der Summe der Volumina der Bestandteile ist; bezeichnen wir das Volumen der Mischung mit V, dasjenige der einzelnen Komponenten mit V_1, V_2 u. s. w., so ist sehr annähernd

$$V = V_1 + V_2 + \ldots$$

Die Gewichtsteile der einzelnen Komponenten mögen m_1, m_2 u. s. w. betragen; bezeichnen wir das Volumen der Masseneinheit des Gemisches, das sogen. „spezifische Volumen", mit v und diejenigen der einzelnen Komponenten mit v_1, v_2 u. s. w., so lautet obige Gleichung

$$v\,(m_1 + m_2 + \ldots) = v_1\,m_1 + v_2\,m_2 + \ldots$$

oder

$$v = v_1 \frac{m_1}{m_1 + m_2 + } + v_2 \frac{m_2}{m_1 + m_2 + } + \ldots$$

Das spezifische Volum der Mischung lässt sich also aus den spezifischen Volumina der einzelnen Bestandteile nach der Gesellschaftsrechnung, d. h. in der Weise finden, als ob gleichsam jeder einzelne Bestandteil mit seinem ihm im freien Zustande eigentümlichen spezifischen Volum in die Mischung einginge. Das spezifische Volum ist also unter diesen Umständen eine additive Eigenschaft. Natürlich kann dann aus Gründen rein algebraischer Natur das spezifische Gewicht, der reziproke Wert obiger Grösse, keine additive Eigenschaft[1]) sein, und dies Beispiel lehrt zugleich, dass es häufig nur einer rein algebraischen Umformung der experimentell bestimmten Grössen bedarf, um auf viel einfachere Verhältnisse zu stossen.

Die Wärmekapazität eines Flüssigkeitsgemisches ist ebenfalls häufig gleich der Summe der Wärmekapazitäten der Bestandteile; bezeichnen wir die spezifische Wärme einer Mischung, die m_1 g einer Komponente von der spezifischen Wärme c_1 und m_2 g einer zweiten von der spezifischen Wärme c_2 enthält, mit c, so müsste nach obigem Satze

$$c\,(m_1 + m_2) = c_1\,m_1 + c_2\,m_2$$

sein; da $\frac{100\,m_1}{m_1 + m_2}$ die Anzahl der Gewichtsprozente p der ersten Komponente bedeuten, so erhalten wir zur Berechnung von c die Formel

$$c = c_1 \frac{p}{100} + c_2 \frac{100 - p}{100}.$$

In der Tat stimmt diese Rechnung bei einzelnen Gemischen, wie z. B. Chloroform und Schwefelkohlenstoff, recht gut, indem die Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch unterhalb eines Prozentes bleiben, bei anderen, wie Essigsäure und Wasser, immerhin leidlich. Doch findet man bei einem Gemische von Alkohol und Wasser die wirkliche spezifische Wärme erheblich grösser, als sie nach obiger

[1]) d. h. nicht, wenn man nach Gewichtsprozenten, wie oben geschehen, wohl aber, wenn man nach Volumprozenten rechnet.

Formel sein müsste; eine Mischung aus gleichen Teilen z. B. besitzt nicht eine in der Mitte liegende spezifische Wärme von $\frac{1{,}000 + 0{,}612}{2}$ = 0,806, sondern von 0,910.

Mischungen von Wasser und Salzen haben in der Regel eine erheblich kleinere Wärmekapazität, als der Summe der Bestandteile, a bisweilen eine kleinere, als der Menge des in der Mischung enthaltenen Wassers entspricht (Thomsen 1871, Marignac 1873). Bei nicht allzu konzentrierten Lösungen kann man die Wärmekapazität nahe gleich derjenigen der Menge des in ihnen enthaltenen Wassers setzen, eine für die praktische Thermochemie wichtige Regel.

Besonders eingehend ist das optische Verhalten von Gemischen untersucht, worüber der folgende Abschnitt handeln wird; hier sei daher allgemein nur noch bemerkt, dass man bisher, einen Fall ausgenommen, sobald man nur mit grosser Genauigkeit operierte, immer zu Abweichungen zwischen den experimentell gefundenen und den unter Annahme eines einfach additiven Verhaltens berechneten Werten gelangte, welche die Beobachtungsfehler übersteigen: es gibt bei flüssigen (und festen) Gemischen nach allem, was wir hierüber wissen, nur eine streng additive Eigenschaft, nämlich die Masse, welche nach dem Gesetze von der Unzerstörbarkeit der Materie natürlich bei einer blossen Vermischung wie bei chemischer Verbindung unverändert erhalten bleiben muss.

Es kann jedoch wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass die Abweichungen, welche man vom einfach additiven Verhalten der Flüssigkeiten findet, einst von grosser Bedeutung für die Frage sein werden, welche Kräfte bei der Vermischung zweier Flüssigkeiten auftreten, und welcher Art die hiebei stattfindende gegenseitige Einwirkung ist. Dass häufig, besonders vielleicht bei Anwendung von Wasser als der einen Flüssigkeit, chemische Einwirkung, d. h. Bildung neuer Moleküle oder Spaltung der vorhandenen, stattfindet, ist wohl ausser Frage, ebenso, dass es sich hiebei vorwiegend um unvollständige Reaktionen (s. Buch III, Kap. 1) handeln wird, allein es ist bisher noch nicht gelungen, Sicheres darüber zu ermitteln. Vielleicht lässt sich so viel behaupten, dass in Fällen, wo die Eigenschaften des Gemisches sich bedeutend vom Mittelwerte entfernen, eine chemische Einwirkung wahrscheinlich ist, und dass bei solchen Gemischen ein gewisser Parallelismus der Abweichungen, welche verschiedene Eigenschaften erfahren, zu konstatieren sein wird; so scheint wenigstens die spezifische Wärme von Gemischen in solchen Fällen sich vom Mittelwerte relativ beträchtlich zu entfernen, in denen man starke Kontraktion, also Abweichung von einfacher Additivität des spezifischen Volumens vorfindet. Freilich mahnt auf der anderen Seite die Erfahrung, dass gewisse Eigenschaften auch bei unzweifelhafter chemischer Verbindung einen additiven Charakter bewahren (siehe Buch II, Kap. 5), zur Vorsicht bei derartigen Schlussfolgerungen.

Optisches Verhalten von Gemischen. Das spezifische Brechungsvermögen einer Mischung, worunter man den Quotienten aus

dem um eins verminderten Brechungsindex und der Dichte versteht, lässt sich in genau derselben Weise aus den entsprechenden Werten der einzelnen Komponenten finden, wie das spezifische Volum, und zwar stimmen, wie Landolt[1]) gezeigt hat, die berechneten Werte des spezifischen Brechungsvermögens der Mischung so gut mit den experimentell gefundenen überein, dass man umgekehrt aus dem optischen Verhalten der Mischung häufig mit Sicherheit die Zusammensetzung ermitteln kann. Dies Beispiel lehrt, wie man zuweilen bei geschickter Kombination zweier physikalischen Eigenschaften, im obigen Falle Brechungsindex und spezifisches Gewicht, zu einfachen und übersichtlichen Verhältnissen gelangt.

Bezeichnen wir mit n das Brechungsvermögen für eine beliebige Linie des Sonnenspektrums, gemessen an einer Mischung, deren Dichte d beträgt und die p Gewichtsprozente der einen und $100 - p$ Gewichtsprozente der anderen Komponente enthält, und mögen die entsprechenden Grössen für die beiden Flüssigkeiten im reinen Zustande n_1 und d_1, bezw. n_2 und d_2 betragen, so berechnet sich das spezifische Brechungsvermögen der Mischung

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_1 - 1}{d_1}\,\frac{p}{100} + \frac{n_2 - 1}{d_2}\,\frac{100 - p}{100}.$$

Als ein Beispiel, mit welcher Genauigkeit diese Formel sich den Beobachtungen anschliesst, sei eine an Mischungen von Aethylenbromid und Propylalkohol angestellte Messungsreihe mitgeteilt, die sich auf 18,07° und die Na-Linie bezieht[2]).

Brechungsvermögen von Mischungen aus Aethylenbromid und Propylalkohol.

Aethylenbromid Prozent (p)	Dichte	Brechungskoeffizient	Rechnung — Beobachtung Diff. I	Diff. II
0	0,80659	1,386161	0,00000	0,00000
10,0084	0,86081	1,391892	+ 32	— 1
20,9516	0,92908	1,399136	+ 66	— 3
29,8351	0,99300	1,405958	+ 95	— 5
40,7320	1,08453	1,415815	+ 128	— 12
49,9484	1,17623	1,425748	+ 155	— 18
60,0940	1,29695	1,439013	+ 171	— 34
70,0123	1,44175	1,455063	+ 180	— 46
80,0893	1,62640	1,475796	+ 169	— 57
90,1912	1,86652	1,503227	+ 116	— 59
100	2,18300	1,540399	0,00000	0,00000

[1]) Lieb. Ann. Suppl. **4.** 1 (1865). Vgl. auch Gladstone u. Dale, Phil. Trans. 1858, S. 887.

[2]) Schütt, Zeitschr. physik. Chem. **9.** 349—377 (1892). Ueber eine, durch Einführung einer neuen Konstanten erweiterte Form der Mischungsregel vgl. Pulfrich, ib. **4.** 161 (1889), Buchkremer, ib. **6.** 161 (1890).

In der vierten Kolumne sind die Differenzen Rechnung — Beobachtung angeführt, auf welche man stösst, wenn man nach der obigen Formel aus den experimentell gefundenen Werten p, n_1, n_2, d_1, d_2 und d die Werte von n ableitet. Die Differenzen liegen alle nach derselben Seite und erreichen fast zwei Einheiten der dritten Dezimale, übersteigen demgemäss die Beobachtungsfehler, die auf $\pm$ 0,00002 zu schätzen sind, um den hundertfachen Betrag. Wir schliessen aus diesem Beispiel, dass die besprochene Mischungsregel zwar keineswegs ein strenges Naturgesetz darstellt, immerhin jedoch als annähernde Regel häufig nützliche Verwendung finden kann.

Man hat nun untersucht, ob nicht eine andere Funktion des Brechungsvermögens zur Darstellung der Erscheinungen besser geeignet sei, und in der Tat, durch gewisse theoretische Erwägungen geleitet, gefunden (vgl. Buch II, Kap. 5), dass der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ dem Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ an Genauigkeit überlegen sei, wenn er ihm auch an Einfachheit nachsteht. In der letzten Kolumne obiger Tabelle sind die Differenzen Rechnung — Beobachtung verzeichnet, auf die man stösst, wenn man aus p, n_1, n_2, d_1, d_2 und d mittels der Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \frac{p}{100\,d_1} + \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \frac{100-p}{100\,d_2}$$

die n-Werte ermittelt; tatsächlich ist der so erzielte Anschluss der Rechnung an die Erfahrung ein ungleich besserer.

Diese Resultate haben insofern ein praktisches Interesse, als man durch die Mischungsregel

$$R = R_1 \frac{p}{100} + R_2 \frac{100-p}{100},$$

worin die spezifische Refraktion R einen der Ausdrücke $\frac{n-1}{d}$ oder $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ bedeutet, in den Stand gesetzt ist, aus der spezifischen Refraktion einer Mischung diejenige des einen Bestandteils zu berechnen, wenn man ihre Zusammensetzung und die Refraktion des anderen Bestandteils kennt. Wenn die Berechnungsweise auch nur annähernde Resultate gibt, so ist es doch für die Frage nach der Beziehung zwischen spezifischer Refraktion und chemischer Zusammensetzung (s. diesen Abschnitt Buch II, Kap. 5) von hohem Wert, jene Grösse auch für Stoffe zu ermitteln, die man nicht rein im flüssigen Zustande, sondern nur bei Gegenwart eines Lösungsmittels untersuchen kann.

Man hat schliesslich auch versucht, durch Einführung gewisser, in jedem Falle passend zu wählender Konstanten in die einfache Mischungsformel, z. B. indem man, anstatt $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$, $R = \frac{n^2-1}{n^2-C} \cdot \frac{1}{d}$ setzte, einen noch besseren Anschluss an die Erfahrung zu erzielen.

So nützlich eine derartige Gleichung auch als genaue Interpolationsformel im speziellen Falle sein mag, allgemeineres Interesse würde sie erst dann erhalten, wenn es gelänge, aus den durch den Zahlenwert solcher Konstanten gegebenen Abweichungen vom einfach additiven Verhalten weitere Gesichtspunkte für die Natur der untersuchten Mischungen zu gewinnen.

Einseitige Eigenschaften. Zur Untersuchung des Verhaltens von Mischungen sind solche physikalische Eigenschaften von besonderer Wichtigkeit, welche nur einer Komponente der Mischung zukommen; mischt man z. B. eine gefärbte mit einer ungefärbten, eine optisch aktive mit einer optisch inaktiven Substanz, so kann man in solchen Fällen offenbar mit voller Sicherheit die Frage beantworten, ob durch die Mischung eine Aenderung jener Eigenschaft eintritt oder nicht, und man wird daher in diesen Fällen am meisten Aussicht haben, zu allgemeineren Gesichtspunkten zu gelangen. Finden wir z. B. das Lichtbrechungsvermögen einer Mischung so, wie es sich unter Voraussetzung einfach additiven Verhaltens berechnet, so ist damit, wenn auch wahrscheinlich gemacht, so doch noch nicht streng bewiesen, dass jede Komponente das ihr im freien Zustande zukommende spezifische Brechungsvermögen in der Mischung unverändert beibehalten hat, weil es möglicherweise um ebenso viel sich vermehrt, als dasjenige der anderen Komponente sich vermindert hat. Ist aber z. B. das spezifische Drehungsvermögen einer aktiven Substanz in der Mischung ebenso gross, wie im freien Zustande, so ist der Schluss unabweisbar, dass jedes Molekül in der Mischung auch ebenso stark dreht, wie im freien Zustande. Tatsächlich sind derartige „einseitige Eigenschaften", wie man sie nennen könnte, für die Erforschung der Lösungen von hervorragender Bedeutung geworden; neben der Drehung und Absorption des Lichtes ist vor allem das elektrische Leitungsvermögen und der osmotische Druck gelöster Substanzen zu nennen.

Was die beiden soeben erwähnten optischen Eigenschaften anlangt, so wird das Lichtabsorptionsvermögen häufig in hohem Grade durch Beimischung farbloser Flüssigkeiten geändert; im allgemeinen, aber keineswegs immer, rücken die Absorptionsbanden eines gelösten Stoffes umso weiter nach rot, je grösser die brechende Kraft des Lösungsmittels ist (Regel von Kundt[1]). Ebenso wird die optische Drehung aktiver Moleküle in der Regel sehr erheblich durch die Gegenwart inaktiver Moleküle beeinflusst, und zwar wächst diese Beeinflussung, die sowohl in einer Verstärkung, wie in einer Verringerung der Drehung bestehen kann, mit der Menge der zugesetzten inaktiven Substanz[2]); allgemeine Gesetzmässigkeiten jedoch sind noch nicht aufgefunden worden. — Die Vermutung wird nahegelegt, dass jene merkwürdigen

[1]) Vgl. darüber P. Stenger, Wied. Ann. **33.** 577 (1888).

[2]) Näheres darüber findet sich Landolt, Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig 1898, S. 146 ff.

Beeinflussungen auf eine mit der Vermischung verbundene Bildung neuer Molekülgattungen auf dem Wege unvollständiger Reaktionen zurückzuführen seien.

Verdampfung von Gemischen. Eine Eigenschaft flüssiger Gemische, die in viel komplizierterer Weise mit dem Mengenverhältnisse der Komponenten sich ändert, als die bisher besprochenen, ist ihre Dampfspannung. Der von einer Mischung entsandte Dampf wird im allgemeinen die gleichen Komponenten enthalten, wie die zurückbleibende Flüssigkeit; man hat daher von den Partialspannungen der Komponenten zu reden, deren Summe die Dampfspannung des Gemisches ergibt. Bisweilen freilich ist die Flüchtigkeit einer Komponente so gering, dass man ihre Spannung vernachlässigen kann; so ist die Dampfspannung wässeriger Salzlösungen einfach gleich dem Drucke des mit der Lösung im Gleichgewicht befindlichen Wasserdampfes.

Folgender Satz gilt allgemein und ist von fundamentaler Bedeutung: die Partialspannung jeder Komponente des Gemisches ist stets kleiner, als ihre Dampfspannung im freien (flüssigen oder festen) Zustande bei gleicher Temperatur. Wäre dies nämlich nicht der Fall, so würde ja der Dampf für die betreffende Komponente, deren Partialdruck grösser ist, als ihrer Dampfspannung im reinen Zustande entspricht, übersättigt sein, und sie müsste sich demgemäss aus dem Dampfgemisch abscheiden, was mit einer spontanen Trennung des Gemisches in die Komponenten gleichbedeutend wäre. Damit wäre aber ein von selbst sich abspielender Vorgang, nämlich die Bildung des Gemisches, ohne anderweitige Kompensation rückgängig gemacht, was nicht möglich ist (vgl. auch den Abschnitt weiter unten über thermodynamische Behandlung flüssiger Gemische). — Im folgenden Kapitel werden wir sehen, dass die Dampfspannungen verdünnter Lösungen sehr einfachen Gesetzen unterworfen sind.

Ueber die Dampfspannungen von Gemischen zweier in allen Verhältnissen sich lösenden Flüssigkeiten lässt sich auf Grund des soeben ausgesprochenen Satzes folgendes vorhersehen. Wenn wir zur einen Flüssigkeit A die zweite B in geringer Menge hinzusetzen, so wird einerseits die Dampfspannung von A vermindert, anderseits wird der totale Dampfdruck der entstehenden Lösung durch den Umstand vergrössert, dass auch die gelöste Menge von B Dämpfe entsendet, und zwar ist der Partialdruck von B in dem mit der entstandenen Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dampfe umso grösser, je kleiner der Löslichkeitskoeffizient des Dampfes von B gegenüber der Flüssigkeit A ist. Je nachdem die erste oder die zweite Wirkung des Zusatzes überwiegt, wird der Dampfdruck der Lösung kleiner oder grösser sein, als derjenige von A. Dasselbe gilt natürlich für die aus geringem Zusatz von A zu B entstehende Lösung, die ebenfalls je nach Umständen einen kleineren oder grösseren Dampfdruck besitzen kann, als die Flüssigkeit B in reinem Zustande. Da nun die Eigenschaften des Gemisches stetig mit der Zusammensetzung variieren

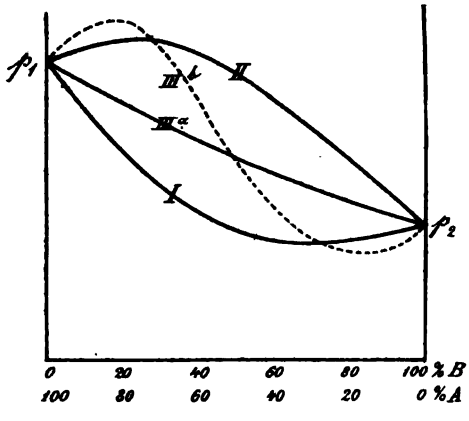
müssen, so werden, was seine Dampfspannung in ihrer Abhängigkeit von dem Mengenverhältnis der beiden Flüssigkeiten betrifft, folgende drei charakteristische Fälle zu unterscheiden sein:

I. Der Dampf von A ist in B und der Dampf von B in A leicht löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von A zu B wie von B zu A die Dampfspannung der gebildeten Lösung sinken. Gehen wir vom reinen Lösungsmittel A aus, dessen Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur p_1 betrage, und fügen wir successive wachsende Mengen von B hinzu, so wird der Dampfdruck anfänglich abnehmen, ein Minimum erreichen, um hierauf wieder zu steigen und schliesslich bei sehr grossem Zusatz von B dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels B, nämlich p_2, sich zu nähern.

II. Der Dampf von A ist in B und der Dampf von B in A wenig löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von A zu B, wie von B zu A die Dampfspannung der gebildeten Lösung steigen. Bei successivem Zusatz von B zu A wird also der Dampfdruck der Lösung anfänglich grösser als p_1 werden, ein Maximum erreichen und schliesslich bei grossem Ueberschuss von B wieder sinken und dem Werte p_2 sich nähern.

III. Der Dampf der einen Flüssigkeit ist in der anderen leicht, derjenige der andern in der ersten schwer löslich. Es sei bei geringem Zusatz von B zu A etwa die Dampfspannung der entstandenen Lösung kleiner, bei geringem Zusatz von A zu B umgekehrt grösser, als diejenige des reinen Lösungsmittels. Wenn nun der Dampfdruck p_1 von A grösser, als der Dampfdruck p_2 von B ist, so wird bei successivem Zusatz von B zu A die Dampfspannung der Lösung kontinuierlich, ohne Maxima oder Minima zu passieren, von p_1 bis p_2 sinken (III a). Aber denkbar wäre auch der Fall, dass umgekehrt der anfängliche Zusatz von B zu A die Dampfspannung erhöht, Zusatz von A zu B sie aber vermindert; dann würde bei successivem Zusatz von B zu A die Dampfspannung des entstehenden Gemisches anfänglich steigen, ein Maximum erreichen, hierauf abnehmen, bis sie kleiner als p_2 geworden, ein Minimum passieren, um schliesslich bei grossem Ueberschuss an B sich der Dampfspannung von p_2 zu nähern (III b).

Fig. 11.



Die hier obwaltenden Verhältnisse sind durch eine theoretisch wie experimentell ausgezeichnete Arbeit Konowalows[1]) geklärt

[1]) Wied. Ann. **14.** 34. 219 (1881); vgl. auch Duhem, Zeitschr. phys. Chem. **8.** 337 (1891).

worden; die Kurvenzeichnung (Fig. 11) wird die Übersicht erleichtern. Als Abszissen sind die Mengenverhältnisse der Mischung (Prozentgehalt an *B*), als Ordinaten ihre Dampfspannungen aufgetragen. Für Fall I bieten den Messungen Konowalows zufolge Mischungen von Ameisensäure und Wasser, für II solche aus Wasser und Propylalkohol, für IIIa solche von Aethyl- oder Methylalkohol und Wasser experimentelle Belege. Die punktiert gezeichnete Kurve des Falls IIIb hingegen ist, so viel mir bekannt, bisher noch nicht realisiert worden[1]).

Theorie der fraktionierten Destillation. Wir können nun leicht übersehen, wie die Verhältnisse bei einem isothermen Verdampfen der Lösung sich gestalten müssen, welches wir etwa durch Heben eines Stempels in einem die Lösung enthaltenden Zylinder vollzogen uns denken können. Der Dampf der Lösung wird im allgemeinen eine andere Zusammensetzung haben, als diese selber, und somit wird infolge der Verdampfung die Lösung ihre Zusammensetzung und gleichzeitig auch ihre Dampfspannung ändern. Die Aenderung der Zusammensetzung des Gemisches muss nun so erfolgen, dass seine Dampfspannung infolge der Verdampfung verkleinert wird; wäre dies nicht der Fall, würde etwa beim Heben des Stempels der Druck steigen, beim Senken kleiner werden, so würde ein stabiler Gleichgewichtszustand zwischen dem auf den Stempel vom Dampfe und von aussen ausgeübten Druck ausgeschlossen sein. Die Verdampfung geht eben in der Weise vor sich, dass die flüchtigeren Bestandteile zuerst verdampfen. Also muss im Falle I das Gemisch mit minimaler Dampfspannung, im Falle II eines der beiden reinen Lösungsmittel (je nach dem Mengenverhältnis der ursprünglichen Lösung), im Falle IIIa, wenn wir von dem noch nicht realisierten (unrealisierbaren?) IIIb absehen, das Lösungsmittel mit der kleineren Dampfspannung nach genügend lange fortgesetzter Verdampfung zurückbleiben.

In der Laboratoriumspraxis lässt man aber Gemische nicht bei konstanter Temperatur, sondern fast immer bei konstantem Drucke verdampfen, z. B. bei Atmosphärendruck sieden und destillieren. Da im allgemeinen dem Dampfe eine wesentlich andere Zusammensetzung zukommt, wie dem zurückbleibenden Gemisch, so besitzt man in dieser Operation eine der wichtigsten und bequemsten Trennungsmethoden der Stoffe. Die Trennung wird natürlich bei einmaliger Destillation nie vollständig, kann aber durch gesondertes Auffangen der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Destillate („fraktionierte Destillation") und geeignetes Wiederholen der Operation häufig sehr weit getrieben werden. Der Satz, dass die Aenderung der Zusammensetzung

[1]) Von Ostwald (Lehrbuch d. allg. Chem. 2. Aufl. II, 2, S. 642 (1899) ist gezeigt worden, dass dieser Fall nur bei im Dissoziationszustande befindlichen Dämpfen möglich wäre; gleichzeitig sei auf die sehr anschauliche und in vielen Punkten erweiterte Theorie der Verdampfung von Gemischen hingewiesen, die sich daselbst (S. 617 ff.) findet.

der Lösung immer so erfolgen muss, dass ihre Dampfspannung abnimmt, erhält hier die Fassung, dass während der Destillation der Siedepunkt steigen muss. Man übersieht nun leicht, dass man beim Fall I als schwerst flüchtigen Rückstand schliesslich zu dem Gemisch mit minimaler Dampfspannung und als Produkt der häufig genug wiederholten fraktionierten Destillation zu einem der beiden reinen Lösungsmittel gelangt; und zwar wird dasjenige das schliessliche Destillat bilden, welches bezüglich der Zusammensetzung, die dem Gemische minimaler Dampfspannung zukommt, im Ueberschuss zugegen war. Beim Fall II erhält man umgekehrt als schliessliches Destillat ein Gemisch von der Zusammensetzung, wie es der maximalen Dampfspannung entspricht, und als schwerst flüchtigen Rückstand eines der reinen Lösungsmittel und zwar dasjenige, welches bezüglich der Zusammensetzung des Destillats im Ueberschuss zugegen war. Nur beim Fall IIIa kann man durch häufig genug wiederholte Operation zu einer vollständigen Trennung beider Bestandteile des Gemisches gelangen.

Es lassen sich also unter gewissen, soeben näher erörterten Bedingungen Gemische von konstantem Siedepunkt herstellen; man hat wohl gelegentlich derartige Gemische (z. B. eine mit unverändertem Siedepunkte destillierende wässrige Lösung von Chlorwasserstoff) als chemische Verbindungen (z. B. Hydrate) angesprochen, deren hauptsächlichstes Merkmal ja eben die Fähigkeit bildet, unverändert zu destillieren, allein mit Unrecht. Abgesehen davon, dass ja diese Eigenschaft eines Gemisches auf das sozusagen zufällige Zusammentreffen zurückgeführt ist, wonach die Partialspannungen der beiden Bestandteile des Gemisches in einem solchen Verhältnisse stehen, dass der von dem Gemisch entsandte Dampf die gleiche Zusammensetzung besitzt wie jenes, variiert auch noch das Mengenverhältnis der Komponenten mit dem Druck, unter welchem wir die Destillation vornehmen, was bei wirklichen chemischen Verbindungen nicht der Fall ist.

Eine quantitative Theorie der fraktionierten Destillation, die jedoch nur auf den Fall IIIa anwendbar ist, findet sich bei Barrell, Thomas und Young, Phil. Mag. (5) **37**. 8 (1894); dieselbe beruht auf der nach Versuchen von F. D. Brown (Trans. Chem. Soc. 1879 p. 550, 1880 p. 49 u. 304, 1881 p. 517) häufig zutreffenden Annahme, wonach das Verhältnis der Gewichtsmengen der in das Destillat übergehenden beiden Komponenten in jedem Augenblicke dem Verhältnis der Gewichtsmengen proportional ist, in welchem die beiden Komponenten in der siedenden Flüssigkeit vorhanden sind. Sind also in einer Phase der Destillation von den beiden Komponenten die Mengen x und y vorhanden, so sind die in das Destillat übergehenden Mengen dx und dy aus der Gleichung

$$\frac{dx}{dy} = c\,\frac{x}{y}$$

zu berechnen, worin c ein von der Natur der beiden Flüssigkeiten abhängiger konstanter Proportionalitätsfaktor ist. Ebendaselbst vergleiche auch Versuche zur Trennung ternärer Gemische durch Destillation.

Thermodynamische Behandlung flüssiger Gemische. Bei der Herstellung einer Mischung wird im allgemeinen eine gewisse Wärmemenge Q entwickelt oder absorbiert werden; die äussere Arbeit, die

hierbei geleistet und durch das Produkt aus äusserem Druck und Volumänderung gemessen wird, hat einen verschwindenden Wert, so dass wir die Abnahme der gesamten Energie U infolge der Vermischung gleich der Mischungswärme Q, deren experimentelle Bestimmung sich mittels einer einfachen kalorimetrischen Messung ermöglicht,

$$U = Q$$

setzen können.

Wenn auf 1 Molekül der einen Komponente x Moleküle der zweiten kommen, so ist Q eine Funktion von x

$$U = Q(x),$$

die bisweilen durch eine einfache Formel auszudrücken gelungen ist; so konnte J. Thomsen[1]) die Wärmeentwicklung, die man bei der Vermischung von 1 Molekül H_2SO_4 mit x Molekülen H_2O beobachtet, mit grosser Genauigkeit durch die Formel

$$Q(x) = \frac{17860\, x}{x + 1{,}8}$$

darstellen.

Die Aenderung der Mischungswärme mit der Temperatur wird durch die Differenz von Wärmekapazität der Komponenten und der Mischung gegeben; bedeutet K_0 die Wärmekapazität der Komponenten vor der Mischung, K diejenige der durch ihre Vermischung entstandenen Flüssigkeit, so ist

$$\frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} = K_0 - K.$$

Diese Gleichung lehrt zugleich, dass nur wenn

$$\frac{dQ}{dT} = 0,\ K = K_0$$

werden kann, d. h. sie liefert die notwendige und ausreichende Bedingung, dass die spezifische Wärme des Gemisches additiv sich aus denen der Komponenten berechnen lässt (S. 105).

Schwieriger, aber ungleich wichtiger, ist die Bestimmung der mit der Vermischung verbundenen Abnahme der freien Energie, zu deren Berechnung man der Kenntnis eines Weges bedarf, um die Vermischung isotherm und reversibel vollziehen zu können; gelingt es, mehrere derartige Wege ausfindig zu machen, so müssen sie sämtlich den gleichen Betrag liefern, ein Satz, der besonders bei Besprechung der verdünnten Lösungen wertvolle Resultate liefern wird. Es gelingt nun in der Tat auf mannigfache Weise, nämlich durch isotherme Destillation (Kirchhoff), durch elektrolytische Ueberführung (Helmholtz), Osmose (van't Hoff), auswählende Löslichkeit u. dgl. den Vorgang der Vermischung zweier Flüssigkeiten, der, gegenseitige Löslichkeit vorausgesetzt, von selbst vor sich geht, sobald die Flüssigkeiten miteinander in Berührung gebracht werden, isotherm

[1]) Thermochem. Untersuchungen Bd. III, 34.

und reversibel zu leiten. Da aber diese Methoden grossenteils erst in ihrer Anwendung auf verdünnte Lösungen praktische Ausnutzung erfahren haben, wie wir im folgenden Kapitel ausführlich kennen lernen werden, so mag hier nur eine kurze Besprechung der allgemeinsten und wichtigsten Methode folgen, nämlich der Vermischung mittels isothermer Destillation.

Wir legen unseren Betrachtungen wieder eine Mischung zu Grunde, die durch Vereinigung von 1 Molekül der ersten Komponente mit x Molekülen der zweiten Komponente entsteht, und wir wollen voraussetzen, dass sowohl auf den von der Mischung wie von den einzelnen Komponenten entsandten Dampf die Gasgesetze anwendbar seien; nötigenfalls kann man die Formeln übrigens leicht für den Fall verallgemeinern, dass für den Dampf eine andere Zustandsgleichung (z. B. eine Dissoziationsgleichung oder die van der Waalssche Gleichung) Gültigkeit besitzt.

Wir wollen uns nunmehr vorstellen, dass über der Mischung zwei halbdurchlässige Wände angebracht seien, von denen die eine für den Dampf der ersten, die andere für den der zweiten Komponente permeabel sei. Der Dampf, der von der Mischung entsandt wird, enthält beide Komponenten, und zwar möge im gesättigten, d. h. mit der flüssigen Mischung im Gleichgewicht befindlichen Dampf bei der absoluten Temperatur T der Druck der ersten p und derjenigen der zweiten P betragen; $p + P$ entspricht dann nach dem Gesetz von Dalton der Maximalspannung des Gemisches. Die beiden Komponenten im reinen (flüssigen oder festen) Zustande mögen bei der gleichen Temperatur den Dampfdruck p_0 und P_0 besitzen.

Wir können uns nun folgenden Prozess ausgeführt denken: aus der ersten (reinen flüssigen) Komponente lassen wir ein Mol als gesättigten Dampf verdampfen, wobei wir die Arbeit

$$p_0 v_0 = RT$$

gewinnen; hierauf lassen wir dasselbe sich ausdehnen, bis der Druck p_0 auf p gesunken, wobei die Arbeit (S. 56)

$$RT ln \frac{p_0}{p}$$

vom Gase geleistet wird; schliesslich bringen wir es in Berührung mit der Wand, die für sie durchlässig ist, und komprimieren es, infolge wovon es dieselbe durchdringen und sich in der Mischung kondensieren wird; geschieht diese Kondensation unter dem konstanten Druck p, so bedarf es einer Zufuhr äusserer Arbeit von

$$pv = RT.$$

Um nun zu erzielen, dass die Zusammensetzung der Mischung und somit der Wert von p sich während dieser Kondensation nicht ändere, verdampfen wir gleichzeitig x Mol der zweiten Komponente, wobei wir die Arbeit

$$x P_0 V_0 = xRT$$

gewinnen, lassen diese vom Drucke P_0 durch Expansion bis auf P sinken, wobei entsprechend die Arbeit

$$x R T ln \frac{P_0}{P}$$

geleistet wird, und kondensieren sie gleichzeitig mit dem einen Mol der ersten Komponente, indem wir sie durch die zweite halbdurchlässige Wand hindurchpressen; innerhalb des von den beiden halbdurchlässigen Wänden abgegrenzten Raumes begegnen sich die beiden Dämpfe mit den Spannungen P und p; wir haben es nun vollkommen in der Hand, immer gerade solche Mengen durch die Wände zu befördern, dass eine Mischung von der Zusammensetzung $1 : x$ sich kondensiert, und wenn wir dies tun, kondensieren sich das eine Mol der ersten Komponente unter dem konstanten Druck p und die x Mol der zweiten unter dem konstanten Druck P; zur Kondensation der ersteren bedarf es, wie oben angegeben, einer Zufuhr äusserer Arbeit von RT, zur Kondensation der letzteren

$$x P V = x R T.$$

Es ist also bei Ueberführung von 1 Mol der ersten Komponente zur Mischung die äussere Arbeit

$$R T + R T ln \frac{p_0}{p} - R T = R T ln \frac{p_0}{p},$$

bei der Ueberführung von x Mol der zweiten Komponente

$$x R T + x R T ln \frac{P_0}{P} - x R T = x R T ln \frac{P_0}{P},$$

in Summa also

$$R T \left(ln \frac{p_0}{p} + x ln \frac{P_0}{P} \right)$$

vom System geleistet worden; und weil die beschriebenen Prozesse sämtlich umkehrbar und isotherm vollzogen wurden, entspricht obige Grösse der maximalen äusseren Arbeit, oder der Abnahme der freien Energie A. Somit wird letztere, die wir hier passend mit $A\,(x)$ bezeichnen,

$$A\,(x) = R T \left(ln \frac{p_0}{p} + x ln \frac{P_0}{P} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

und

$$\frac{d A(x)}{d T} = R \left(ln \frac{p_0}{p} + x ln \frac{P_0}{P} \right) + R T \frac{d}{d T} \left(ln \frac{p_0}{p} + x ln \frac{P_0}{P} \right).$$

Eingesetzt in die Formel (S. 25)

$$A - U = T \frac{d A}{d T}$$

wird bei Beachtung von $U = Q(x)$ (S. 113)

$$Q(x) = - R T^2 \frac{d}{d T} \left(ln \frac{p_0}{p} + x ln \frac{P_0}{P} \right). \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Diese Formel erlaubt die Mischungswärme zweier Flüssigkeiten aus dem Temperaturkoeffizienten ihrer Dampfspannungen und demjenigen der Zusammensetzung und Spannung des vom Gemische entsandten Dampfes zu berechnen.

Uebrigens kann man $A(x)$ auch in der Weise finden, dass man zu einem flüssigen Mol der ersten Komponente x Mole der zweiten hinüberdestillieren lässt; dann steigt der Dampfdruck d der letzteren im Gemische von 0 bis auf P, und die hiebei zu gewinnende Arbeit ergibt sich aus dem Integral

$$A(x) = RT \int_0^x ln \frac{P_0}{P} dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

bei dessen Auswertung P als Funktion von x bekannt sein muss. — Ebenso kann man natürlich auch $A(x)$ finden, wenn man zu x Molen der zweiten Komponente 1 Mol der ersten hinüberdestillieren lässt,

$$A(x) = RT \int_0^1 ln \frac{p_0}{\pi} d\nu;$$

bei der Auswertung dieses Integrals muss natürlich der Partialdruck der ersten Komponente π als Funktion der Anzahl Molen ν derselben, die auf x Mole der zweiten Komponente kommen, bekannt sein.

Aus (1) und (3) erhalten wir

$$ln \frac{p_0}{p} + x ln \frac{P_0}{P} = \int_0^x ln \frac{P_0}{P} dx.$$

Führen wir dies in (2) ein, so ergibt sich

$$Q(x) = - RT^2 \frac{d}{dT} \int_0^x ln \frac{P_0}{P} dx$$

oder nach x differenziert

$$\frac{\partial Q(x)}{\partial x} = - RT^2 \frac{\partial ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}.$$

Diese letzte Gleichung, die man übrigens leicht direkt bei Betrachtung der isothermen Destillation der einen Komponente zu einer grossen Menge der Mischung ableiten kann, ist von Kirchhoff[1]) zuerst abgeleitet worden und bildet einen Spezialfall der obigen allgemeineren; sie wurde von ihm zur Berechnung der von Regnault gemessenen Dampfspannungskurve von Gemischen aus Wasser und Schwefelsäure angewandt, deren Mischungswärme bekannt ist (S. 115), und es lieferte die Berechnung ein ziemlich befriedigendes Resultat.

Die physikalische Bedeutung von $\frac{\partial Q(x)}{\partial x}$ ist durch die Wärme-

[1]) Pogg. Ann. **104** (1856); Ges. Abh. S. 492.

entwicklung gegeben, die man beim Hinzufügen von z. B. 1 Mol. H_2O zu einer sehr grossen Menge einer Mischung von der Zusammensetzung

$$H_2SO_4 + xH_2O$$

beobachtet; versucht man übrigens aus der von Regnault gemessenen Dampfspannung eines solchen Gemisches und der des reinen Wassers jene Wärmemenge zu berechnen, so erhält man von der Wahrheit weit entfernte Zahlen[1]); es rührt dies daher, dass kleine Unsicherheiten der P-Werte, deren Messung überdies eine sehr diffizile ist, das Ergebnis der Rechnung stark beeinflussen, und dies ist auch der Grund, dass bisher eine erfolgreiche quantitative Anwendung der Kirchhoffschen Formel zur Berechnung einer Verdünnungswärme an der Schwierigkeit scheiterte, Dampfspannungen von Gemischen mit hinreichender Genauigkeit zu messen. Wohl aber ist den Messungen Tammanns[2]) wenigstens das qualitative Resultat zu entnehmen, dass im Sinne der Kirchhoffschen Formel bei Lösungen, bei denen Wasserzusatz Wärme entwickelt (H_2SO_4, $CaCl_2$ u. dgl.), also

$$\frac{\partial Q}{\partial x} > 0,$$

mit zunehmender Temperatur $\frac{P_0}{P}$ und somit auch die sogenannte „relative Spannkraftserniedrigung" $\frac{P_0 - P}{P}$ abnimmt, während diese Grössen bei Lösungen, bei denen Wasserzusatz Wärmeabsorption zur Folge hat, mit zunehmender Temperatur zunehmen.

Die obigen Formeln lehren, worauf wohl zum ersten Male in der zweiten Auflage dieses Buches hingewiesen wurde, dass man Zusammensetzung des von der Mischung entsandten Dampfes berechnen kann, wenn man die Dampfdruckkurven beider Komponenten im reinen (festen oder flüssigen) Zustande und den Partialdruck einer Komponente des Gemisches in seiner Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis kennt. Eine Reihe weiterer Schlussfolgerungen findet man bei Duhem, Lösungen und Gemenge, Trav. et. Mém. des Facultés de Lille, Nr. 12 u. 13 (1894); ferner bei M. Margules, Wiener Sitzungsber. **104.** 1243 (1895), der u. a. eine Reihe Beispiele berechnet hat. Vgl. ferner auch Lehfeldt, Phil. Mag. (5) **40.** 397 (1895) und Dolezalek, Z. physik. Chem. **26.** 321 (1898).

Differenziert man Gleichung (1) und (3), so wird

$$\text{aus (1)} \quad \frac{dA}{dx} = RT\left(-\frac{d\ln p}{dx} - x\frac{d\ln P}{dx} - \ln P\right);$$

$$\text{aus (2)} \quad \frac{dA}{dx} = -RT\ln P,$$

woraus sofort die von Duhem (l. c.) gegebene, überaus einfache Differentialgleichung folgt:

$$\frac{d\ln p}{dx} + x\frac{d\ln P}{dx} = 0.$$

Ueber Anwendungen dieser Gleichung vgl. Gahl, Z. physik. Chem. **33.** 178 (1900) und Zawidzki, ibid. **35.** 129 (1900).

---

[1]) Vgl. R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27.** 542 (1886).

[2]) Mem. d. Petersburger Akad. **35,** Nr. 9 (1887).

Kritischer Punkt von Gemischen. Auch bei der Erwärmung von Gemischen beobachtet man die charakteristischen Erscheinungen, welche wir oben (S. 68) unter dem Namen der „kritischen" kennen gelernt haben. Von den kritischen Daten ist aber bisher bei Gemischen nur die Temperatur in weiterem Umfange gemessen worden, wobei sich das Gesetz ergab[1]), dass die kritische Temperatur t eines Gemisches, welches n Gewichtsprozente einer Flüssigkeit mit der kritischen Temperatur t_1 und $100 - n$ Gewichtsprozente mit der kritischen Temperatur t_2 enthält, sich nach der Mischungsregel

$$t = \frac{nt_1 + (100 - n)t_2}{100}$$

berechnen lässt. Man kann diese Formel dazu benutzen, um umgekehrt aus der kritischen Temperatur eines Gemisches diejenige der einen Komponente abzuleiten, wenn die der anderen bekannt ist.

Später fand G. C. Schmidt[2]) die obige Regel, welche den kritischen Punkt zu einer additiven Eigenschaft macht, bei einer Anzahl Gemische recht gut bestätigt; die Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch betrugen nie mehr als 4° und lagen unregelmässig nach beiden Seiten hin, so dass sie möglicherweise wenigstens zum Teil in der Unsicherheit der Beobachtungen ihre Erklärung finden.

Neuerdings fand jedoch J. C. Kuenen[3]), dass die kritischen Temperaturen von Gemischen von Aethan und Stickstoffoxydul teilweise erheblich unter denen der Komponenten liegen.

Isomorphe Gemische. Die Fähigkeit zweier kristallisierten Stoffe, sich zu einem homogenen Mischkristall zu vereinigen, findet man relativ selten, wenn sie auch nicht so ausschliesslich auf chemisch und kristallographisch nahestehende (mit den gleichen Symmetrieeigenschaften und nahezu gleichen geometrischen Konstanten versehene) Stoffe beschränkt ist, wie man früher anzunehmen geneigt war; nachdem man gefunden hat, dass Stoffe, wie Albit und Anorthit, Eisenchlorid und Salmiak, Tetramethylammoniumjodid und Chrysoidinchlorhydrat, also Substanzen, bei denen man nach einer Analogie der Zusammensetzung und Konstitution vergeblich sucht, Mischkristalle zu bilden im stande sind[4]), kann kein Zweifel darüber obwalten, dass die weitere Forschung die Zahl derartiger Beispiele noch erheblich vermehren wird (vgl. auch Abschnitt: Isomorphie, Buch II, Kap. I).

Dass solche festen Gemische den flüssigen in vieler Hinsicht an die Seite zu stellen sind, ist unverkennbar; wie man Flüssigkeiten findet die in allen Verhältnissen mischbar sind (z. B. Wasser und Alkohol),

---

[1]) Pawlewski, Ber. deutsch. chem. Ges. **16.** 2633 (1883).
[2]) Lieb. Ann. **266.** 266 (1891).
[3]) Phil. Mag. **40.** 173 (1895).
[4]) Vgl. besonders die Untersuchungen von O. Lehmann, Molekularphysik Bd. I u. II. Leipzig 1888.

und solche von beschränkter Mischbarkeit, die sich gegenseitig nur teilweise zu lösen vermögen (z. B. Wasser und Aether), so gibt es auch Kristalle, die in allen Verhältnissen zusammenzukristallisieren im stande sind (z. B. die Alaune), und solche, wo die Mischungsreihe eine Lücke bildet, wie z. B. das Sulfat und Seleniat des Berylliums.

Häufig vermögen zwei Salze in molekularem Verhältnis zusammenzukristallisieren, während sie im übrigen nur teilweise und bisweilen sogar kaum nachweisbare Mischbarkeit besitzen; dies „Doppelsalz" bildet dann einen singulären Punkt in der Lücke, welche die Mischungsreihe aufweist. Auch für diesen Fall kann man in gewisser Hinsicht ein Analogon in gewissen Flüssigkeitspaaren finden, die sich gegenseitig beschränkt lösen, daneben aber auch noch in Gestalt einer chemischen Verbindung ein molekulares homogenes Gemenge zu bilden im stande sind. So lösen sich z. B. Amylen (C_5H_{10}) und Wasser (H_2O) gegenseitig fast gar nicht; sie vermögen sich aber in molekularem Verhältnis zum Amylalkohol ($C_5H_{10} + H_2O = C_5H_{12}O$) zu vereinigen, und so erscheint dieser Stoff ebenso als ein singulärer Punkt in der Lücke, welche die Mischbarkeit zwischen Amylen und Wasser aufweist. Natürlich aber wird durch diese Analogie die Frage nicht entschieden, ob die Art der chemischen Bindung nicht hier ganz anders wie bei einem Doppelsalz ist.

Auch die Fähigkeit des Wassers, in molekularem Verhältnis als Kristallwasser mit vielen Stoffen zusammenzukristallisieren, eine Fähigkeit übrigens, die nicht das Wasser allein besitzt (Kristallalkohol, Kristallbenzol u. s. w.), dürfte der soeben erwähnten Doppelsalzbildung an die Seite zu stellen sein.

Natürlich liegen bei den kristallisierten Gemischen die Verhältnisse insofern viel mannigfacher, wie bei den flüssigen Gemischen, als dort die Kristallform als ein neuer Faktor von massgebender Bedeutung auftritt. Einer von Retgers[1]) gegebenen Darstellung folgend, stelle ich die verschiedenen Fälle zusammen, die bei der Mischbarkeit zweier Kristalle zu beachten sind.

1. Die beiden Substanzen bilden eine komplette Mischungsreihe, d. h. es sind Mischkristalle darstellbar, welche die beiden Substanzen in jedem beliebigen Mengenverhältnisse enthalten — echte Isomorphie. Beispiel: $ZnSO_4 + 7H_2O$ und $MgSO_4 + 7H_2O$.

2. Die beiden Substanzen können sich wegen geringer Abweichungen in den Kristallwinkeln oder im Molekularvolumen nur im beschränkten Maasse mischen; auch in diesem Falle spricht man von echter Isomorphie. Beispiel: $KClO_3$ und $TlClO_3$, $BaCl_2 + 2H_2O$ und $SrCl_2 + 2H_2O$.

3. Die beiden Substanzen haben mehr oder weniger verschiedene Form und mischen sich in beträchtlichen Quantitäten; die Lücke in der Mischungsreihe ist verhältnismässig klein. Beispiel: $NaClO_3$ (regulär) und $AgClO_3$ (quadratisch).

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 5. 461 (1890).

4. Es findet Mischung nur in ganz geringen Mengen statt, die nur mittels mikrochemischer Reaktionen an einschlussfreien Fragmenten nachweisbar ist; die Lücke der Mischungsreihe ist also sehr gross. Beispiel: KNO_3 und $NaNO_3$.

Fall 3 und 4 sind Fälle von „Isodimorphie"; man versteht darunter die Erscheinung, dass zwei verschiedene Substanzen in je zwei kristallisierten Modifikationen vorkommen, die paarweise isomorph sind. Sehr häufig aber sind nicht beide Modifikationen im freien Zustande bekannt, sondern man kennt eine nur in Gestalt der isomorphen Beimengung. Bei den unter 3 und 4 aufgeführten Mischungen zwingt dann also die Substanz, welche im Ueberschuss vorhanden ist, gewissermassen der anderen ihre Kristallform auf.

5. In der Mitte der Reihe tritt ein isoliert stehendes Doppelsalz auf, das anders als jedes der Endglieder kristallisiert und sich mit keinem der einfachen Salze mischt. Die Lücke zwischen den Endgliedern ist gewöhnlich sehr gross. Die Kenntnis dieses Falles ist deshalb von Wichtigkeit, weil man bei oberflächlicher Untersuchung das Doppelsalz, besonders wenn es einem der Endglieder ähnlich sieht, leicht als ein isomorphes Gemisch und die Erscheinung als echte Isomorphie anspricht (Beispiel: Kalkspat und Magnesit, die in molekularem Verhältnis als Dolomit kristallisieren).

6. Die beiden Substanzen mischen sich überhaupt nicht merklich.

Um bei einem praktisch vorkommenden Falle die Frage nach dem Grade der Mischbarkeit zu entscheiden, stellt man sich nach Retgers am besten eine Anzahl Lösungen her, welche jene in verschiedensten Mengenverhältnissen enthalten; durch Verdunsten des Lösungsmittels züchtet man die Kristalle, die auf ihre Beschaffenheit zu untersuchen sind. Um möglichst homogene Produkte zu erhalten, arbeitet man am besten mit grossen Lösungsquantitäten und untersucht nur die zuerst ausgeschiedenen Kristalle; denn je mehr mit der Menge letzterer die Zusammensetzung der Lösung sich ändert, um so grösser wird die Gefahr der Entstehung inhomogener Produkte.

Wir wollen im folgenden unter einem „isomorphen Gemisch" jeden Mischkristall verstehen, dessen Zusammensetzung einer stetigen Aenderung (innerhalb engerer oder weiterer Grenzen) fähig ist; jedes Glied einer vollständigen oder unvollständigen Mischungsreihe bezeichnen wir also als isomorphes Gemisch, nicht aber das isoliert stehende Doppelsalz.

Physikalische Eigenschaften der Mischkristalle. Die Analogie zwischen einem flüssigen und festen Gemische erstreckt sich auch darauf, dass hier wie dort viele Eigenschaften des Gemisches additiv sind, d. h. sich nach der Gesellschaftsrechnung aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten berechnen lassen (S. 106).

Insbesondere gilt dies vom Volumen der Mischkristalle, welches sehr häufig gleich der Summe der Volumina der Komponenten im freien Zustande ist; man beobachtet mit anderen Worten bei

der Mischung zweier Kristalle weder Kontraktion noch Dilatation.

Als Beispiel sei eine Tabelle von Retgers[1]), dem wir sehr genaue Messungen verdanken, über die spezifischen Volumina der Mischkristalle von Kalium- und Ammoniumsulfat angeführt:

Zusammensetzung (in Gewichtsprozenten)		Spez. Vol.		Diff.
$(NH_4)_2SO_4$	K_2SO_4	beob.	ber.	
0	100	0,3751	(0,3751)	—
5,45	94,55	0,3885	0,3855	+ 0,0030
8,33	91,67	0,3879	0,3906	— 0,0027
15,03	84.97	0,4042	0,4037	+ 0,0005
18,45	81,55	0,4080	0,4098	— 0,0018
20,55	79,45	0,4112	0,4138	— 0,0026
26,47	73,53	0,4270	0,4250	+ 0,0020
29,30	70,70	0,4305	0,4307	— 0,0002
42,67	57,33	0,4572	0,4556	+ 0,0016
65,35	34,65	0,4990	0,4988	+ 0,0002
83,37	16,63	0,5311	0,5324	— 0,0013
100	0	0,5637	(0,5637)	—

Während bei isomorphen Mischungen, soweit bekannt, das obige Gesetz mit grosser Genauigkeit zutrifft, bedarf es einer Modifikation bei isodimorphen Mischungen. Die Sulfate des Magnesiums und Eisens ($MgSO_4 + 7H_2O$, $FeSO_4 + 7H_2O$), von denen das erstere rhombisch, das letztere monoklin kristallisiert, vermögen rhombische und monokline Mischkristalle zu bilden und besitzen gleichzeitig nur die Fähigkeit beschränkter Mischbarkeit, indem Mischkristalle von mehr als 54% und weniger als 81,22% Magnesiumsulfat nicht (wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur) darstellbar sind, und zwar sind die Mischkristalle, welche das Mg-Salz im Ueberschuss enthalten, rhombisch, und die, welche das Fe-Salz im Ueberschuss enthalten, monoklin. Versucht man die spezifischen Volume der Mischkristalle aus denen der beiden reinen Salze (Fe 0,5269, Mg 0,5963) zu berechnen, so stösst man auf einseitige Abweichungen; setzt man aber das spezifische Volum des Eisensalzes in den rhombischen Kristallen 0,5333, in den monoklinen 0,5269 und dasjenige des Magnesiumsalzes in den monoklinen 0,5914, in den rhombischen 0,5963, so verschwinden die Abweichungen fast völlig; es ist sehr wahrscheinlich, dass die beiden obigen Zahlen das spezifische Volum des (in Freiheit nicht darstellbaren) rhombischen Eisensalzes, bezw. monoklinen Magnesiumsalzes angeben. Vermutlich besitzt allgemein in isodimorphen Mischungen jedes Salz ein mehr oder weniger verschiedenes spezifisches Volum, im

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **3.** 497 (1889); vgl. auch **3.** 289, **4.** 189 (1889), **5.** 486, **6.** 193 (1890), **8.** 6 (1892).

Einklang mit der Tatsache, dass auch dimorphe Modifikationen im freien Zustande verschiedene Dichte besitzen.

Dass auch die optischen Eigenschaften von Mischkristallen ausgesprochen additiv sind, geht aus Beobachtungen von Schuster (1878), Dufet (1878), Fock (1880), Bodländer (1882) u. A. hervor; natürlich bringt die Kristallstruktur gewisse Komplikationen mit sich[1]).

Schmelzen und Gefrieren von Gemischen. Die Erforschung der Gesetze, welche das Erstarren von flüssigen Gemischen beherrschen, sind deshalb von hervorragender Wichtigkeit auch für die Praxis, weil eine vielbenutzte Trennungsmethode, nämlich die der „fraktionierten Kristallisation", auf dem teilweisen Erstarren von Gemischen beruht. Die Theorie dieser Erscheinung lässt sich noch keineswegs so vollständig entwickeln, wie die der fraktionierten Destillation, auch bedarf es hier noch sehr der weiteren experimentellen Durcharbeitung. Immerhin sind die Grundprinzipien bereits als sichergestellt anzusehen, wie im folgenden auseinandergesetzt werden soll.

Beim Erstarren eines Gemisches kann der ausgeschiedene feste Bestandteil entweder homogen sein, d. h. aus einer einzigen Komponente des Gemisches oder aus einer isomorphen Mischung mehrerer Komponenten bestehen, oder aber es findet eine Absonderung von verschiedenen festen Körpern statt; so kann z. B. eine wässerige Lösung beim Kristallisieren entweder Eis, Salz oder ein Hydrat u. s. w. absondern; es können aber auch mehrere dieser festen Körper gleichzeitig ausfallen. Hierin liegt eine gewisse Komplikation gegenüber der Verdampfung; dort ist das ausgeschiedene Gas natürlich immer homogen.

Betrachten wir zunächst den einfachen Fall, dass aus dem Gemische eine Komponente in reinem Zustande ausfriert; hier lässt sich der einfache Satz ableiten, dass der Erstarrungspunkt eines solchen Gemisches stets niedriger als derjenige der abgeschiedenen Substanz in reinem Zustande liegt.

Der Beweis dieses fundamentalen Satzes ergibt sich aus der Ueberlegung, dass, wie wir S. 111 sahen, der Dampfdruck einer Substanz im Gemische stets kleiner ist als im reinen Zustande; der Schmelzpunkt als der Schnittpunkt der Dampfspannungskurve von fester und flüssiger Substanz (vgl. S. 75 u. 98) wird dementsprechend stets herabgedrückt.

Beispiele für obigen Satz lassen sich zahlreich anführen; Salzlösungen gefrieren (d. h. sondern Eis ab) stets bei niedrigerer Temperatur als reines Wasser; andrerseits sondern sie festes Salz stets bei niedererer Temperatur als bei dem Schmelzpunkte des Salzes ab, und man kann daher das Kristallisieren eines gelösten Salzes als ein Ausfrieren desselben bezeichnen, wobei sein Schmelzpunkt durch die Gegenwart des Wassers stark heruntergedrückt ist. Phenol verflüssigt sich bekanntlich bei Gegenwart von Wasser weit unterhalb seines Schmelzpunktes (42°);

[1]) Vgl. darüber besonders F. Pockels, Jahrb. f. Mineral. 8. 117 (1892).

auch diese Erscheinung ist einfach als Erniedrigung seines Schmelzpunktes infolge Aufnahme von Wasser zu deuten. Ferner ist die Leichtflüssigkeit der Metallegierungen eine bekannte und in der Technik vielfach verwertete hierher gehörige Erscheinung; kohlenstoffreiches Eisen schmilzt niedriger als kohlenstoffärmeres und besonders sind die Legierungen von Rose, Wood, Lipowitz u. a. eklatante Beispiele dafür, wie stark im Gemenge die Komponenten gegenseitig ihren Schmelzpunkt erniedrigt haben. Ebenfalls sind Gemische von Salzen, von Fettsäuren u. dgl., durch ihren niedrigen Schmelzpunkt ausgezeichnet. Besonders letzterer Fall ist ausführlich von Heintz[1]) untersucht worden.

Im folgenden Kapitel werden wir sehen, das die Erniedrigung des Schmelzpunktes verdünnter Lösungen von sehr einfachen Gesetzen beherrscht wird.

Wesentlich anders liegt die Sache, wenn aus einem Gemische eine isomorphe Mischung oder eine chemische Verbindung nach molekularen Verhältnissen (Hydrat, Doppelsalz, Substanz mit Kristallalkohol, Kristallbenzol u. dgl.) ausfriert; dann kann je nach Umständen der Schmelzpunkt niedriger oder höher liegen, als derjenige der Komponenten des Gemisches. So erhöht z. B. Zusatz von β-Naphtol zu Naphthalin den Schmelzpunkt des letzteren und dementsprechend friert hier nicht reines Naphthalin aus, in welchem Falle notwendig eine Erniedrigung des Schmelzpunktes erfolgen müsste, sondern ein isomorphes Gemisch beider Komponenten[2]). Es ist bemerkenswert, dass unter den genannten Bedingungen der Schmelzpunkt einer Flüssigkeit durch Zusatz fremder Substanz, ähnlich wie der Siedepunkt, je nach Umständen, erhöht oder erniedrigt werden kann. Aendert mit successive wachsendem Zusatze das ausgeschiedene feste Gemisch kontinuierlich seine Zusammensetzung, so wird eine in ununterbrochenem Zuge von dem Gefrierpunkte der einen reinen zum Gefrierpunkte der anderen reinen Substanz verlaufende Kurve die Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der Zusammensetzung des Gemisches darstellen; allein dieser Fall scheint zu den Seltenheiten zu gehören, weil infolge plötzlichen Wechsels der Natur der ausgeschiedenen Substanz, indem an Stelle der einen festen die andere feste Komponente oder neue molekulare Verbindungen der beiden Komponenten, z. B. neue Hydrate, zum Ausfallen gelangen, jene Kurve plötzliche Richtungsänderungen erhält; Beispiele hierzu findet man in den Beobachtungen von Vignon[3]) und Miolati[4]).

In einem Falle stiess man bisher auf die Erscheinung, dass die Zusammensetzung der ausgefrorenen Substanz kontinuierlich mit derjenigen der frischen Mischung variierte, dass also der Gefrierpunkt der letzteren in stetiger Kurve, d. h. ohne plötzlichen Richtungswechsel, mit ihrer Zusammensetzung sich änderte, nämlich

[1]) Heintz, Pogg. Ann. **92.** 588 (1854).

[2]) van't Hoff, Zeitschr. physik. Chem. **5.** 388 (1890); van Bijlert, ebenda **8.** 343 (1891).

[3]) L. Vignon, Bull. soc. chim. [3] **7.** 887. 656 (1892).

[4]) Miolati, Zeitschr. physik. Chem. **9.** 649 (1892).

bei Gemischen isomorpher und gleichzeitig chemisch nahe verwandter Stoffe. Und zwar fand Küster[1]), der diesen Fall zuerst beobachtete, sehr einfache Verhältnisse: der Schmelzpunkt ist hier aus der Zusammensetzung nach der einfachen Mischungsregel berechenbar. Die Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten und berechneten Schmelzpunkt eines solchen Gemisches ist besser, wenn man mit Molekularprozenten der Komponenten (Anzahl Moleküle auf 100 Moleküle des Gemisches) anstatt mit Gewichtsprozenten rechnet. Notwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Regel ist, dass der Schmelzfluss die gleiche Zusammensetzung besitzt, wie der Kristall; experimentell entscheidet man diese Frage am einfachsten durch die Beobachtung, ob der Erstarrungspunkt des flüssigen Gemisches von der Menge des ausgefrorenen Bestandteiles unabhängig ist oder nicht, ob also die Temperatur während der Erstarrung sich ändert oder nicht; nur im letzteren Falle ändert das Gemisch während der Erstarrung seine Zusammensetzung nicht. In den Fällen, wo das flüssige und das ausgeschiedene feste Gemisch merklich verschiedene Zusammensetzung besassen, traten auch merkliche Differenzen zwischen den beobachteten und den nach der einfachen Mischungsregel berechneten Schmelzpunkten auf. Besonders schön zeigten Gemische von Hexachlor-α-keto-γ-R-penten (C_5Cl_6O) und Pentachlormonobrom-α-keto-γ-R-penten (C_5Cl_5BrO) obiges Verhalten, wie folgender Auszug aus Küsters Zahlen zeigt:

Moleküle C_5Cl_5BrO unter 100 Mol. der Mischung	Gefrierpunkt	
	beob.	ber.
0,00	87,50	—
5,29	87,99	88,04
8,65	88,30	88,38
25,32	89,85	90,09
42,26	91,61	91,81
71,33	94,59	94,78
90,45	96,67	96,74
98,00	97,49	97,50
100,00	97,71	—

Häufig scheiden sich aber, wie schon erwähnt, mehrere feste Stoffe gleichzeitig aus dem erstarrenden Gemische aus; über die Lage des Erstarrungspunktes in solchen Fällen lässt sich zur Zeit nichts Sicheres aussagen, die Erfahrung spricht dafür, dass er sowohl unterhalb wie oberhalb des Schmelzpunktes der Komponenten liegen kann. Im allgemeinen wird infolge der Abscheidung die Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit sich ändern; diese Aenderung muss immer in dem Sinne erfolgen, mag die Beschaffenheit des ausfrierenden festen

[1]) F. W. Küster, Zeitschr. physik. Chem. **5.** 601 (1890); **8.** 577 (1891).

Teiles sein, wie sie wolle, dass der Erstarrungspunkt der zurückbleibenden Flüssigkeit sinkt. Dieser einleuchtende Satz ist ein Analogon zu dem, dass der Siedepunkt eines Gemisches während der Destillation steigt (S. 114). Fraktioniert man nun ein Gemisch zweier Substanzen durch wiederholtes Ausfrieren, so kommt man schliesslich zu einer Flüssigkeit von niedrigstem Gefrierpunkte; bringt man sie zum Gefrieren, so muss die ausgeschiedene, feste Substanz gleiche Zusammensetzung wie die zurückbleibende haben, denn andernfalls würde man ja zu einer Flüssigkeit von noch niedrigerem Gefrierpunkte gelangen; die Flüssigkeit erstarrt also bei konstant bleibender Temperatur. Umgekehrt besitzt natürlich auch die feste Substanz einen konstanten, d. h. von der geschmolzenen Menge unabhängigen, Schmelzpunkt. Eine derartige Substanz — Guthrie[1]), der diese Verhältnisse klargestellt hat, nennt sie „eutektische Mischung" bezw. „Legierung" — verflüssigt sich oder gefriert wie eine chemisch einheitliche und ist den S. 114 angeführten Gemischen von konstantem Siedepunkte vergleichbar; zur Annahme, dass diese Gemische chemische Verbindungen bilden, liegt auch hier weder ein Grund vor, noch wird sie durch die Erfahrung bestätigt.

So fand Guthrie, dass ein Gemisch von 46,86% Bleinitrat und 53,14% Kaliumnitrat bei 207° erstarrt und dass man bei Aenderung des Mengenverhältnisses stets zu Gemischen mit höher liegendem Erstarrungspunkte gelangt. Folgende Tabelle enthält die Schmelzpunkte t einiger eutektischen Wismutlegierungen, die p Prozent des mit Wismut legierten Metalls enthalten:

	p	t
Blei	44,42	122,7°
Zinn	53,30	133°
Cadmium	40,81	144°
Zink	7,15	248°

Man kann in der gleichen Weise, d. h. durch wiederholtes Ausfrieren des Schmelzflusses, auch zu eutektischen Gemischen von mehr als zwei Komponenten gelangen; so schmilzt das Gemisch

Bi 47,75, Pb 18,39, Cd 13,31, Sn 20,00%

bei 71° und bildet so, von Amalgamen und Legierungen mit Alkalimetallen abgesehen, die am niedrigsten schmelzende Legierung von allen bisher bekannten.

Ein weiteres Beispiel eutektischer Gemische bilden die sogenannten „Kryohydrate"; kühlt man eine Salzlösung ab, so wird sie zunächst Eis absondern und sich daher konzentrieren und bei immer stärkerer Abkühlung muss man zu einem Punkte gelangen, wo die Salzlösung bis zur Sättigung konzentriert ist; hier wird sich demgemäss ein mechanisches Gemisch von Eis und Salz absondern und zwar in dem Verhältnisse, in welchem sie in der Lösung vorhanden sind. Dieser

[1]) Guthrie, Phil. Mag. [5] 17. 462 (1884).

Temperaturpunkt ist also der Schnittpunkt der Löslichkeitskurve mit der Kurve der Gefrierpunktserniedrigung und in diesem Punkte erstarrt die Lösung vollständig bei konstant bleibender Temperatur, sie besitzt, wie eine einheitliche Substanz, einen fixen Gefrierpunkt. Fälschlich hat man sie früher auch als eine solche angesprochen und als „Kryohydrat" bezeichnet.

Die Temperatur, bei welcher die Lösung als Ganzes, d. h. zu einem mechanischen Gemenge von Eis und Salz erstarrt, ist gleichzeitig die tiefste Temperatur, die man beim Zusammenbringen von Eis und dem betreffenden Salz erzeugen kann; so liefert nach Guthrie[1]) Eis und NaCl — 22°, Eis und NaJ — 30°; die Temperatur der Abscheidung des Kryohydrats wird offenbar um so niedriger liegen, je stärker das Salz den Gefrierpunkt erniedrigt und je löslicher es im Wasser ist. Wendet man gleichzeitig mehrere Salze an, so wird der Punkt des Kryohydrats noch stärker heruntergedrückt; die Temperatur eines Gemisches von Eis, Salmiak und Natronsalpeter sinkt z. B., wie Mazotto[2]) fand, der die Verhältnisse eingehend untersuchte, bis auf — 31,5°.

Wahrscheinlich besteht bei den auf dem angegebenen Wege zu erhaltenden eutektischen Gemischen der abgeschiedene Bestandteil stets aus einem mechanischen Gemische zweier oder mehrerer verschiedener fester Stoffe; allein es gibt, wie schon oben erwähnt, auch flüssige Gemische, die bei konstant bleibender Temperatur zu einem einzigen homogenen Stoffe (Mischkristall, Hydrat oder dgl.) erstarren. Aendert man die Zusammensetzung solcher Gemische, so wird im Gegensatze zu den eutektischen (= leicht schmelzbaren) Gemischen der Gefrierpunkt erniedrigt, d. h. jene bilden Gemische von maximalem Gefrierpunkte, so dass man sie passend im Gegensatze zu diesen als „dystektische" (= schwer schmelzbare) Gemische bezeichnen könnte. So erstarrt nach Roozeboom[3]) ein Gemisch von der Zusammensetzung $FeCl_3 + 12H_2O$ bei konstant bleibender Temperatur (37°) zum festen Hydrat; ändert man innerhalb gewisser Grenzen das Mengenverhältnis, gleichviel in welchem Sinne, sei es durch Hinzufügen von $FeCl_3$, sei es von H_2O, so resultieren in beiden Fällen Gemische von niederem Erstarrungspunkte.

Nach den bisherigen Betrachtungen ist vorauszusehen, dass die verschiedenen Gattungen von Mischungen, die wir oben kennen gelernt haben, auch bei ihrem allmählichen Erstarren charakteristische Unterschiede aufweisen müssen. Ein „eutektisches" sowohl wie ein „dystektisches Gemisch" erstarrt wie eine reine Substanz bei einem bestimmten konstant bleibenden Temperaturpunkte. Im Falle, dass die Zusammensetzung der ausfrierenden Substanz kontinuierlich sich ändert mit derjenigen der zurückbleibenden flüssigen, wird beim Erkalten der

---

[1]) Guthrie, Phil. Mag. [4] **16.** 446; [5] **2.** 211; **6.** 35. 105.
[2]) Mazotto, Beibl. **15.** 323 (1891).
[3]) Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. **10.** 477 (1892).

Flüssigkeit die Temperatur verlangsamt sinken, sobald die Ausscheidung beginnt und die latente Schmelzwärme ins Spiel kommt; diese Verlangsamung erreicht ihr Ende, nachdem innerhalb eines längeren oder kürzeren Temperaturintervalles kontinuierlich das Ganze erstarrt ist. Im Falle, dass jene Bedingung nicht erfüllbar ist, sondern dass beim Erkalten zweimal oder noch öfter plötzlich neue Substanzen zur Ausscheidung gelangen, wird die Temperatur entsprechend oft verlangsamt sinken, eine von Rudberg schon 1830 beobachtete Erscheinung („mehrfacher Schmelzpunkt"). Uebrigens kann der Gang der Abkühlung durch Ueberkaltungserscheinungen, sowie durch nachherige allmähliche allotrope Umwandlung der festen Ausscheidungen erheblich beeinflusst werden[1]).

Schliesslich sei noch eines Unterschiedes zwischen mechanischen Gemengen fester Körper und einheitlicher Substanz bezüglich ihres Verhaltens beim Schmelzen gedacht. Eine einheitliche Substanz schmilzt stets bei ihrem Schmelzpunkte und es ist nicht möglich, sie auch nur eine kurze Zeit oberhalb desselben im festen Aggregatzustande zu erhalten. Anders bei Gemengen; man kann häufig sehr fein gepulverte und vermengte Gemische zweier Metalle längere Zeit oberhalb des Schmelzpunktes erhalten, welcher der Legierung in den angewandten Mengenverhältnissen entspricht. Im Gegensatze zu homogenen festen Körpern findet also bei Gemengen fester Stoffe kein Zusammenfallen von Schmelzpunkt und Gefrierpunkt statt.

Wohl aber ist bisweilen bei grobmechanischen Gemengen eine Verflüssigung auch bei Temperaturen zu erzielen, die unterhalb des niedrigst schmelzenden liegen. Erhitzt man bei etwa 200° ein Gemisch von gepulvertem Zinn und Blei, so findet nach einigen Stunden Verflüssigung statt, trotzdem die Metalle einzeln erst bei 230° bezw. 325° schmelzen; mischt man 1 Tl. Kadmium, 1 Tl. Zinn, 2 Tle. Blei, 4 Tle. Wismuth (Legierung von Wood) und erhitzt unter Anwendung schwachen Druckes im Wasserbade, so beobachtet man nach einigen Stunden oder Tagen Verflüssigung, trotzdem sämtliche Komponenten oberhalb 200° schmelzen (Hallock[2]). Ein Gemisch von Natriumacetat und Kaliumnitrat schmilzt nach wenigen Stunden auf 100° erhitzt, trotzdem beide Komponenten einzeln oberhalb 300° sich verflüssigen (Spring[3]).

Thermodynamik isomorpher Gemische. Die Betrachtungen, welche wir oben (S. 114) vom thermodynamischen Standpunkte aus an flüssigen Gemischen angestellt haben, lassen sich in ihren wesentlichen Grundzügen ohne weiteres auf die festen Gemische übertragen. Mit der Vereinigung zweier Kristalle zu einem neuen homogenen Mischkristall wird im allgemeinen eine gewisse Abnahme der Gesamtenergie U verbunden sein, die wir auch hier als Mischungswärme

[1]) Vgl. darüber Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl., 1. 1023 (1891).
[2]) Hallock, Zeitschr. physik. Chem. 2. 378 (1888).
[3]) Spring, ebenda S. 536.

bezeichnen können. Was ferner die mit der Vermischung verbundene Abnahme der freien Energie betrifft, so müssen wir natürlich wiederum einen Weg ausfindig machen, um den Mischkristall reversibel und isotherm sich bilden zu lassen. Streng genommen könnten wir uns hier der gleichen Methode bedienen, die bei den flüssigen Gemischen zum Ziele führte, nämlich der isothermen Destillation oder richtiger Sublimation, und wir würden so die gleichen Formeln, wie im früheren Falle, erhalten. Allein da die Dampfdrucke von Kristallen fast immer zu klein sind, als dass wir Aussicht hätten, sie zu messen, so müssen wir uns nach einem andern Wege umsehen, und ein solcher bietet sich dar in der isothermen Auflösung und Kristallisation. Indem wir zu den beiden Komponenten etwa Wasser isotherm und reversibel hinüberdestillieren, bringen wir die Kristalle gleichfalls isotherm und reversibel in Lösung. Hierauf vermischen wir die beiden Lösungen, ein Vorgang, der, wie wir in der Theorie der verdünnten Lösungen (siehe nachfolgendes Kapitel) sehen werden, ebenfalls isotherm und reversibel geleitet werden kann. Entziehen wir nunmehr der so entstandenen Lösung beider Komponenten durch isotherme Destillation das Wasser, so können wir den Mischkristall züchten. Sind uns die Löslichkeitsbedingungen des Mischkristalls und seiner Komponenten, sowie die Dampfspannungen der von ihnen gebildeten Lösungen bekannt, so bietet hienach die Berechnung der bei der Mischung zu gewinnenden Maximalarbeit, sowie die Anwendung des zweiten Hauptsatzes keine Schwierigkeit; anstatt des Wassers können wir natürlich auch nach Belieben ein anderes Lösungsmittel wählen, wobei wir die gleiche maximale Arbeit erhalten. Die Bedingung der Identität dieser Arbeiten führt zu gewissen Löslichkeitsbedingungen für die verschiedenen Lösungsmittel, die kürzlich von E. Sommerfeldt[1]) geprüft und bestätigt worden sind. Gleichzeitig ergab sich, dass jene maximale Arbeit von derselben Grössenordnung ist, wie bei flüssigen Gemischen, und dass demnach kein Zweifel darüber obwalten kann, dass die isomorphen Mischungen durch gegenseitige molekulare Durchdringung, nicht durch eine abwechselnde Ueberlagerung sehr dünner Lamellen, wie wohl gelegentlich angenommen, entstanden sind.

Die Analogie zwischen flüssigen und isomorphen Gemischen zeigt sich auch darin, dass ebenso, wie Maximaltension und Zusammensetzung des von flüssigen Gemischen entsandten Dampfes kontinuierlich mit dem Mengenverhältnis der Komponenten variiert, so auch Konzentration und Zusammensetzung der gesättigten Lösung von Mischkristallen stetig mit dem Mengenverhältnis der Komponenten sich ändert. Im dritten Buch wird auf diesen Gegenstand, der uns bereits zu weit in das Gebiet der Verwandtschaftslehre hineinführen würde, zurückzukommen sein.

Adsorptionserscheinungen. Schüttelt man pulverisierte Holzkohle mit einer Jodlösung oder bringt man sie in eine Atmosphäre von

[1]) Neues Jahrb. f. Mineral. 1900 Bd. II.

Joddampf, so vermag sie merkliche Mengen von Jod auf ihrer Oberfläche zu verdichten, und zwar steigt die durch „Adsorption", wie man diese Erscheinung nennt, aufgenommene oder „adsorbierte" Menge mit dem Partialdruck (osmotischen Druck oder Gasdruck) des Jods. Dass es sich hier um wohl definierte Gleichgewichtszustände handelt, beweisen unter anderem die von Chappuis[1]) angestellten Versuche, wonach die von einem bestimmten Quantum Holzkohle adsorbierte Kohlensäuremenge bei konstanter Temperatur nur vom Druck des Kohlensäuregases abhängt. Die Adsorption gelöster Stoffe durch feste hat besonders eingehend van Bemmelen[2]) untersucht. — Auf die thermodynamische Behandlung der Adsorption soll hier nicht näher eingegangen werden: bemerkt sei nur, dass aus dem Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht die Adsorptionswärme leicht zu berechnen ist.

Ueber die Adsorptionserscheinungen in wässerigen Lösungen hat neuerdings Lagergren[3]) sehr bemerkenswerte Versuche und Anschauungen mitgeteilt. Höchst wahrscheinlich ist hier von massgebendem Einfluss die Fähigkeit des adsorbierenden Pulvers, auf seiner Oberfläche ein Wasserhäutchen zu bilden, das infolge von Kohäsionskräften in stark komprimiertem Zustande sich befindet. Die Wärmeentwicklung, die man beim Benetzen fein verteilter unlöslicher Stoffe mit Wasser beobachtet, wäre hienach wesentlich auf die starke Kompression des adsorbierten Wassers zurückzuführen. Wenn im Wasser fremde Stoffe gelöst sind, so kann ihre Löslichkeit im adsorbierten Wasser grösser oder kleiner sein, als im gewöhnlichen Wasser; sie wird grösser sein, wenn die Löslichkeit durch Druck zunimmt, und kleiner im entgegengesetzten Falle. Es wird also entweder der gelöste Stoff in der benetzenden Wasserhaut sich konzentrieren oder verdünnen, d. h. es wird entweder positive oder negative Adsorption eintreten. Tatsächlich konnte Lagergren mit Sicherheit auch negative Adsorption nachweisen; schüttelt man z. B. Kochsalzlösung mit Tierkohle, so steigt ihre Konzentration. Das bisherige Beobachtungsmaterial scheint diese Anschauungen gut zu stützen.

V. Kapitel.

Die verdünnten Lösungen.

Allgemeines. Eine Klasse der flüssigen und festen Gemische, welche durch ihr in vieler Hinsicht besonders einfaches Verhalten die Aufmerksamkeit der neuesten Forschung in hohem Grade auf sich gelenkt hat, bilden die „verdünnten Lösungen", d. h. Gemische,

[1]) Wied. Ann. **12.** 161 (1881).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 331 (1895); Zeitschr. anorg. Chem. **18.** 233 (1896); vgl. ferner G. C. Schmidt, Zeitschr. physik. Chem. **15.** 56 (1894); Georgewics u. Löwy, Wien. Akad. **104.** (1895); Walker u. Appleyard, J. Chem. Soc. **69.** 1334 (1896).

[3]) Bihang till. K. Sv. Vet. Akad. Handl. Band **24,** Afd. II, Nr. 4 u. 5 (1898).

welche eine Komponente im grossen Ueberschuss im Vergleich zu den übrigen enthalten; erstere bezeichnen wir in diesem Falle als das „Lösungsmittel", letztere als „gelöste Stoffe".

Ein näheres Eingehen auf das Verhalten der verdünnten Lösungen rechtfertigt sich aus mehrfachen Gründen; zunächst haben sich hier die Lehrsätze der Thermodynamik mit ganz besonderem Erfolge anwenden lassen und zu Resultaten seltener Einfachheit und Durchsichtigkeit geführt, deren Reflex umgekehrt wieder jene Prinzipien zu erhellen und von neuen Seiten zu beleuchten vermochte; der von van't Hoff bei der Untersuchung der Lösungen eingeschlagene Weg kann geradezu als typisch für die Behandlung derartiger Fragen gelten. Sodann gewinnt das Studium der verdünnten Lösungen ein hohes praktisches Interesse, wenn man bedenkt, dass die Mehrzahl der chemischen Prozesse, mit denen der Analytiker operiert, und welche die Aufmerksamkeit des Tier- und Pflanzenphysiologen in Anspruch nehmen, sich in verdünnter wässeriger Lösung abspielen; schliesslich hat gerade die Beschäftigung mit den Eigenschaften der verdünnten Lösungen, obwohl viele der hier erhaltenen Resultate zunächst unabhängig von jeder Molekularhypothese gewonnen wurden, zu einer Fortbildung unserer molekularen Vorstellungen geführt, die eine ganz neue Phase auf diesem Gebiete bedeutet (vgl. Buch II Kap. 7).

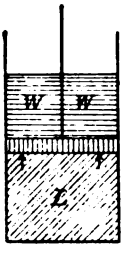
Ihren Ausgangspunkt nahmen die Forschungen auf diesem Gebiete von der Beantwortung der Frage, welches die maximale Arbeit sei, die beim Zusatz von reinem Lösungsmittel zu einer Lösung in maximo zu gewinnen ist; nachdem Wege zur Lösung des Problems gefunden waren, lieferte seine experimentelle Bearbeitung unerwartet übersichtliche Resultate, deren Einfachheit eine theoretische Deutung verlangte, und diese bestand, wie wir weiter unten sehen werden, in einer ungeahnten Erweiterung der Regel von Avogadro.

Osmotischer Druck. Zur Beantwortung der Frage, welche maximale Arbeit man bei der Vermischung einer verdünnten Lösung mit reinem Lösungsmittel gewinnen kann, könnten wir den gleichen Weg einschlagen, dessen wir uns oben (S. 115) bedienten, als wir vor dem gleichen Probleme bezüglich der Vermischung zweier Flüssigkeiten standen; die daselbst entwickelten Formeln sind ohne weiteres auf unseren Fall zu übertragen, wenn wir das reine Lösungsmittel zur Lösung isotherm hinüberdestillieren lassen. Wir werden weiter unten hierauf zurückkommen und wenden uns zunächst einer einfacheren und anschaulicheren Vorrichtung zu, welche die Vermischung oder Entmischung isotherm und reversibel zu vollziehen erlaubt. Die glückliche Benutzung dieser Vorrichtung war der Kunstgriff, vermöge dessen van't Hoff (1885) fast mit einem Schlage die hier vorhandenen Gesetzmässigkeiten aufdeckte, derselbe Kunstgriff übrigens, dessen wir uns bereits oben (S. 102) bei einer ähnlichen Frage mit Vorteil bedienten.

Denken wir uns z. B. über eine Zuckerlösung reines Wasser geschichtet; wie bekannt, erleidet solch ein System alsbald eine Ver-

änderung, indem der Zucker von unten nach oben, also von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration, zu wandern beginnt, und der Diffusionsprozess, wie man diese Erscheinung nennt, erreicht erst dann sein Ende, wenn die Konzentration überall in der Lösung die gleiche geworden ist. Denken wir uns nun aber die Lösung von dem darüber geschichteten Wasser durch eine sogenannte „halbdurchlässige" oder „semipermeable" Wand getrennt, d. h. eine Wand, die dem Wasser freien Durchgang gestattet, nicht aber dem darin gelösten Zucker; die Folge wird offenbar sein, dass der Zucker auf die Wand, die ihn an seinem Bestreben hindert, die ganze Lösung zu erfüllen, einen Druck ausübt. Ist die Wand in einem Zylinder verschiebbar, wie es die Fig. 12 zeigt, in welcher *L* die Lösung und *W* das darüber geschichtete Wasser bedeutet, beides durch die soeben beschriebene Wand getrennt, so haben wir die gewünschte Vorrichtung, um die Mischung isotherm und reversibel zu vollziehen. Wenn der Stempel heruntergedrückt wird, so wird der in *L* befindliche Zucker komprimiert, indem Wasser von *L* nach *W* hinübertritt; wird der Stempel umgekehrt gehoben, so tritt Wasser von *W* nach *L* hinüber und die Zuckerlösung verdünnt sich dementsprechend. Aus der Tatsache allein, dass, wenn wir uns den Stempel entfernt dächten, der Zucker nach dem reinen Wasser vermöge Diffusion hinwandern würde, folgt mit Notwendigkeit, dass auf den Stempel in der Richtung der Pfeile ein Druck ausgeübt wird, und je grösser dieser Druck ist, um so grösser ist offenbar die Arbeit, welche der gelöste Zucker während seiner Ausdehnung, d. h. während er durch die halbdurchlässige Wand neues Lösungsmittel aufnimmt, zu leisten vermag; den Betrag dieser Arbeit erhalten wir aus dem Produkt von Druck und dem Volumen, um welches der Stempel verschoben wird.

Fig. 12.



Den mit einer solchen Vorrichtung gemessenen Druck bezeichnen wir als „den osmotischen Druck der Lösung". Seine Analogie mit dem von einem Gase auf die umschliessenden Wände ausgeübten Druck springt in die Augen. Denken wir uns Lösung und Lösungsmittel entfernt, den Raum *L* mit einem Gase ausgefüllt, den Raum *W* hingegen evakuiert, so haben wir offenbar eine ganz analoge Versuchsanordnung, indem dann an Stelle des osmotischen Druckes der gewöhnliche Gasdruck wirksam wird. Es besitzen eben die Moleküle eines Gases, ebenso wie die eines gelösten Stoffes, das Bestreben, den grösstmöglichen Raum einzunehmen und ebenso, wie wir die Moleküle eines Gases durch Dilatation beliebig weit von einander entfernen können, so ist das Gleiche für die Moleküle eines gelösten Stoffes zu erzielen, dadurch dass wir immer weitere Mengen von reinem Lösungsmittel hinzusetzen.

Direkte Messung des osmotischen Druckes. Es fragt sich nun, ob wir im stande sind, die obige Versuchsanordnung zu realisieren,

ob wir also über Wände von den verlangten Eigenschaften verfügen können. Dies ist nun tatsächlich der Fall; die halbdurchlässigen Wände kommen fertig gebildet in der Natur vor, und, wenigstens in gewissen Fällen, gelang auch ihre künstliche Darstellung. Die Niederschlagsmembran, welche sich an der Grenzfläche einer Kupfersulfat- und Ferrocyankaliumlösung bildet und aus Ferrocyankupfer besteht, besitzt nach den Versuchen M. Traubes[1]) die Eigenschaft, durchlässig zu sein für das Wasser, nicht aber für viele im Wasser gelöste Substanzen, z. B. nicht für Rohrzucker. Als Pfeffer[2]) daher eine mit einem Steigrohr versehene, und mit Zuckerlösung, die mit ein wenig Kupfersulfat versetzt war, gefüllte Tonzelle in eine schwache Lösung von Ferrocyankalium tauchte, bildete sich zunächst im Innern der Tonzelle eine Niederschlagsmembran. Hierdurch wurden die Zuckermoleküle am Austreten gehindert, nicht aber das Wasser am Passieren der Zellwand. Die Folge davon ist die oben beschriebene Druckwirkung auf die halbdurchlässige Membran; da letztere aber nicht nachgeben kann, weil sie in die widerstandsfähige Tonzelle eingelagert ist, so wird nach dem Prinzip von Aktion und Reaktion umgekehrt ein Zug auf die Lösung ausgeübt werden, der sie von der Membran hinwegzutreiben sucht. Diesem Zuge kann Folge geleistet werden, indem die Lösung in dem Steigrohr unter gleichzeitigem Eindringen von Wasser emporsteigt, und zwar wird die Steighöhe so gross werden, bis der hierdurch geweckte hydrostatische Gegendruck das weitere Eindringen von Wasser verhindert. Dieser hydrostatische Gegendruck ist natürlich, nachdem Gleichgewicht eingetreten, gleich dem osmotischen Druck der Lösung. Da es sich, wie wir weiter unten sehen werden, meistens um nach mehreren Atmosphären zählende Drucke handelt, so zog Pfeffer vor, anstatt eines offenen Manometers ein geschlossenes Quecksilbermanometer zu benutzen, und erreichte so ausser dem Vorteil der schnelleren Einstellung, dass der Eintritt grösserer Wassermengen und die damit verbundenen schwer kontrollierbaren Konzentrationsänderungen vermieden wurden.

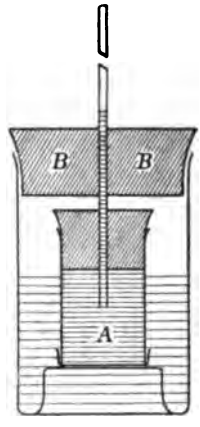
Operiert man mit der Ferrocyankupfermembran, so ist darauf zu achten, dass sie auch für manche gelöste Stoffe (z. B. Salpeter, Salzsäure, viele Farbstoffe) permeabel ist, also diesen gelösten Stoffen gegenüber nicht den verlangten Bedingungen genügt; wie zu erwarten, sind die osmotischen Wirkungen in solchen Fällen zu klein. Der Umstand, dass Adie[3]) bei einer Wiederholung der Versuche Pfeffers, welch letzterer übrigens die Bedeutung dieses Kardinalpunktes klar erkannt und deutlich genug betont hat, hierauf nicht genügend achtete, macht den grössten Teil der von ihm mitgeteilten Messungen zu einer Verwertung für die Theorie des osmotischen Drucks, unbrauchbar. — Uebrigens sind auch einige andere Niederschlagsmembrane, wie solche

[1]) Archiv f. Anatomie und Physiologie. 1867. S. 87.
[2]) Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.
[3]) Journ. of Chem. Soc. 1891, S. 344.

von Ferrocyanzink, gerbsaurem Leim u. s. w., zur Anwendung gekommen.

Auf der auswählenden Löslichkeit beruht die Wirksamkeit einer von mir[1]) benutzten halbdurchlässigen Membran. Durch Wasser z. B. vermag Aether, der ja in Wasser teilweise löslich ist, hindurchzudiffundieren, nicht aber ein in Aether gelöster Stoff, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Um der trennenden Wasserhaut Halt zu geben, lagerte ich das Wasser, ähnlich wie Pfeffer die Ferrocyankupfermembran in die Tonzelle, in eine pflanzliche oder tierische Membran ein. Mittels des beigezeichneten, einfachen Apparates (Fig. 13) lässt sich die Wirksamkeit einer osmotischen Zelle bequem (z. B. auch in der Vorlesung) demonstrieren. Ein Glasrohr *A*, am einfachsten ein Stück abgesprengtes Probierrohr, wird an seinem unteren Ende mit in lauwarmes Wasser getauchter Schweinsblase fest umbunden; oben wird es durch einen gut schliessenden Korken abgesperrt, der in seiner Mitte durchbohrt ist. Nachdem man die Zelle mit reichlich mit Benzol versetztem Aether vollständig erfüllt hat, steckt man ein gut schliessendes, ziemlich enges Steigrohr hinein und taucht die Zelle in ein weiteres, mit Aether gefülltes Gefäss. Der (nicht luftdicht schliessende) Kork *B* dient dazu, einerseits die Verdunstung des Aethers zu beschränken, anderseits die Zelle zu halten. Damit durch die lösende Wirkung des Aethers die in der Membran befindliche Wasserhaut nicht zerstört wird, muss Lösung und reines Lösungsmittel vorher mit Wasser gesättigt sein. Dadurch, dass man den im Innern der Zelle befindlichen Aether mit einer färbenden, in Wasser unlöslichen Substanz versetzt, macht man den Versuch besser sichtbar und überzeugt sich gleichzeitig vom guten Schluss der Membran. Um ein Ausbauchen der Membran zu verhindern, stellt man sie, wie in Fig. 13 angedeutet, auf einen kleinen, mit Drahtnetz überzogenen Dreifuss. Nachdem die Zelle einige Zeit sich selber überlassen worden, beobachtet man ein durch den osmotischen Druck des Benzols erzeugtes Ansteigen der Aethersäule, die häufig in einer Stunde mehr als einen Dezimeter beträgt.

Fig. 13.



Eine sehr elegante Methode, um auf optischem Wege Lösungen gleichen osmotischen Druckes oder sogenannte „isosmotische Lösungen“ aufzusuchen, wurde von Tammann[2]) beschrieben, der zu einer Kupfersulfatlösung einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung fügte. Der Tropfen umgibt sich sofort mit der Niederschlagsmembran; je nachdem der osmotische Druck in der inneren oder äusseren Lösung grösser ist, wird die Zelle sich ausdehnen oder zusammenziehen, indem

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **6.** 37 (1890).
[2]) Wied. Ann. **34.** 299 (1888).

Wasser ein- oder austritt. Die durch den osmotischen Strom hervorgerufenen Konzentrationsänderungen beobachtete Tammann mit einem Schlierenapparat; wenn die Schlieren ausbleiben, ist der osmotische Druck innen und aussen der gleiche. Fügt man zu den Lösungen der beiden Membranogene fremde, durch die Membran nicht diosmierende Substanzen, so lässt sich auch deren osmotische Wirksamkeit vergleichen. Man kann diese Erscheinungen sehr hübsch zur Demonstration verwerten; bringt man mittels einer Kapillarpipette einen Tropfen starker Ferrocyankaliumlösung in eine mittelstarke Kupfersulfatlösung, so sieht man mit blossem Auge, wie eine Schliere konzentrierter Kupfersulfatlösung von der Zelle nach unten fliesst, als Beleg dafür, dass die innere Lösung fortwährend der äusseren Wasser entzieht. Mit Hilfe eines Skioptikons lässt sich das sehr instruktive Phänomen einem grösseren Auditorium sichtbar machen.

Die halbdurchlässigen Wände und die dadurch bedingten osmotischen Druckkräfte spielen eine eminent wichtige Rolle im Haushalte der belebten Natur, und es verdient hervorgehoben zu werden, dass gerade pflanzenphysiologische Forschungen, u. a. diejenigen von Traube, de Vries und besonders Pfeffer, den Anlass zur näheren Untersuchung des osmotischen Druckes boten, dessen Gesetze die Grundlage der modernen Theorie der Lösungen bilden. So stellt der lebende Protoplasmaschlauch, welcher den Zellsaft der Pflanzen in geschlossener Oberfläche umgibt, eine für das Lösungsmittel (Wasser) gut durchlässige, für viele im Wasser gelöste Substanzen, insbesondere auch für die im Zellsafte gelösten Stoffe (Glykose, apfelsaures Calcium und Kalium, sowie einige unorganische Salze) völlig undurchlässige Membran dar[1]). Wird daher eine (etwa dem Blatteile der Tradescantia discolor entnommene) Pflanzenzelle von einer wässerigen Lösung umspült, in welcher der osmotische Druck grösser ist, als der von den im Zellsaft gelösten Stoffen auf den Protoplasten ausgeübte, so wird letzterer sich kontrahieren; es tritt, wie man sagt, Plasmolyse ein; herrscht hingegen in der äusseren Lösung ein kleinerer osmotischer Druck, so dehnt sich der Protoplasmaschlauch so weit aus, als es die Zellwand gestattet. Man erkennt so, wie es mittels mikroskopischer Beobachtung möglich wird, Lösungen beliebiger Stoffe in Wasser von solcher Konzentration herzustellen, dass sie mit dem Zellsafte isosmotisch (isotonisch) werden. Auch bei den roten Blutkörperchen[2]), bei den Bakterienzellen[3]), bei den Nervenzellen[4]) liessen sich osmotische Wirkungen nicht nur nachweisen, sondern auch zur Aufsuchung isosmotischer Lösungen verwenden. Natürlich versagen diese Methoden, wenn die gelösten Stoffe entweder eine spezifische Giftwirkung aus-

[1]) Vgl. besonders die auch für Nichtbotaniker geschriebene Abhandlung von de Vries, Zeitschr. physik. Chem. **2.** 415 (1888).

[2]) Hamburger, ibid. **6.** 319 (1890); vgl. ferner W. Löb, ibid. **14.** 424 (1894); Köppe, ibid. **16.** 261, **17.** 552 (1895); Hedin **17.** 164, **21.** 272 (1896).

[3]) Wladimiroff, ibid. **7.** 529 (1891).

[4]) Tammann, ibid. **8.** 685 (1891).

üben oder aber durch den Protoplasmaschlauch der betreffenden Zellen diosmieren. Nicht ohne Interesse ist die Bemerkung, dass in den Tier- und Pflanzenzellen unter den verschiedensten Bedingungen der Druck 4—5 Atmosphären beträgt, und dass er etwa den vierfachen Betrag erreicht in denjenigen Protoplasten, welche als Vorratskammer für gelöste Reservestoffe dienen (z. B. im Zellinhalt der roten Rüben) sowie in den Zellen der Bakterien; es ist evident, wie sehr letztere durch ihren abnorm hohen Druck bei ihrem Zerstörungswerke unterstützt werden [1]).

Schliesslich mögen die Resultate folgen, die Pfeffer bei der Messung des osmotischen Druckes von in Wasser gelöstem Rohrzucker, dem von ihm am eingehendsten untersuchten Stoffe, erhalten hat; für diese Substanz erfüllt die von Pfeffer benutzte Ferrocyankupfermembran mit grosser Vollkommenheit die Bedingung der Undurchlässigkeit.

Osmotischer Druck einer einprozentigen wässerigen Zuckerlösung bei verschiedenen Temperaturen.

t	Druck		Diff.
	beob.	ber.	
6,8	0,664 Atm.	0,665 Atm.	+ 0.001
13,7	0,691 „	0,681 „	— 0,010
14,2	0,671 „	0,682 „	+ 0,011
15,5	0,684 „	0,686 „	+ 0,002
22,0	0,721 „	0,701 „	— 0,020
32,0	0,716 „	0,725 „	+ 0,009
36,0	0,746 „	0,735 „	— 0,011

Die Zahlen der dritten Kolumne sind nach der Formel

$$P = 0{,}649\ (1 + 0{,}00367\ t)\ \text{Atm.}$$

berechnet, welche zur Darstellung der Versuche gut geeignet ist, wie die Kleinheit und Unregelmässigkeit der in der letzten Kolumne verzeichneten Differenzen beweist.

Die mit wechselnden Konzentrationen angestellten Messungen lassen sich ähnlich gut durch die Formel

$$P = n\ .\ 0{,}649\ (1 + 0{,}00367\ t)$$

wiedergeben, wo n den Prozentgehalt der Lösung (Anzahl g Zucker in 100 g Lösung) bedeutet; so betrug bei 13,7° der Druck einer 4prozentigen Lösung 2,74 Atmosphären, während obige Formel 2,73 ergibt.

Wie man sieht, handelt es sich hier um recht beträchtliche Druckgrössen.

[1]) Vgl. darüber Tammann, l. c.

Die indirekten Methoden zur Messung des osmotischen Drucks. Man stösst jedoch in den meisten Fällen bei dem Versuch, den osmotischen Druck direkt zu messen, auf ausserordentliche experimentelle Schwierigkeiten, welche mit der Herstellung einer hinreichend widerstandsfähigen und dabei genügend diffusiblen halbdurchlässigen Membran verknüpft sind. Zum Glück gelingt die Messung in fast allen Fällen leicht und sicher nach einer der indirekten Methoden.

Die indirekten Methoden beruhen sämtlich auf der Messung des Arbeitsaufwandes, welcher bei der Trennung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel erforderlich ist; da nämlich nach dem oben Mitgeteilten der osmotische Druck das direkte Mass jenes Arbeitsaufwandes ist, so erkennt man, dass mit Kenntnis dieses gleichzeitig auch jener sich ergibt.

Von den mannigfachen Methoden, deren man sich behufs reversibler Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff bedienen kann, werden wir folgende betrachten:

1. Trennung durch Verdampfung,
2. Trennung durch auswählende Löslichkeit,
3. Trennung durch Auskristallisieren.

Da nun aber die Trennung nach jeder der drei Methoden auf doppelte Weise erfolgen kann, indem man durch jeden der bezeichneten Prozesse entweder das Lösungsmittel oder den gelösten Körper der Lösung entziehen kann, gelangen wir zu folgenden sechs Methoden der indirekten Messung des osmotischen Drucks.

A. Entfernung des reinen Lösungsmittels aus der Lösung.

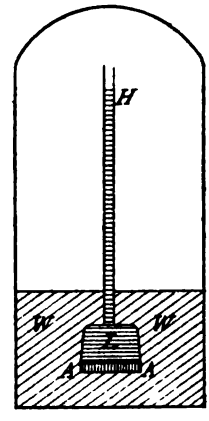
1. **Durch Verdampfung.** Wir erkennen zunächst ohne weiteres, dass der Partialdruck des Lösungsmittels über einer Lösung immer kleiner sein muss als über dem reinen Lösungsmittel bei gleicher Temperatur. Denn denken wir uns Lösung und reines Lösungsmittel bei gleicher Temperatur nur durch eine halbdurchlässige Wand geschieden, so wird die Lösung sich an Lösungsmittel bereichern; angenommen, der Partialdruck des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels wäre grösser über der Lösung, so würde gleichzeitig ein isothermer Destillationsprozess vor sich gehen, welcher umgekehrt Lösungsmittel aus der Lösung in das reine Lösungsmittel beförderte. Man hätte so einen fortwährend von selbst vor sich gehenden isothermen Kreisprozess, also eine Maschine, welche auf Kosten der Wärme der Umgebung arbeitete, was dem zweiten Hauptsatze (S. 17) widerstreitet.

Wir wollen im folgenden uns auf Lösungen nicht flüchtiger Stoffe beschränken, d. h. auf Lösungen, deren Dampfdruck gleich dem oben eingeführten Partialdrucke des Lösungsmittels ist. Die Dampfdruckverminderung, welche das Lösungsmittel durch Auflösen geringer

Mengen fremder Substanz erfährt, ergibt sich dann folgendermassen[1]).

Ein osmotisches Steigrohr, welches die Lösung L (Fig. 14) enthält, befinde sich eingetaucht in das Lösungsmittel, z. B. Wasser W. Durch die halbdurchlässige Wand AA, welche das Steigrohr unten abschliessen soll, wird Wasser eintreten, bis im Steigrohr die Flüssigkeitssäule dem in der Lösung herrschenden osmotischen Drucke entsprechend zur Höhe H über das äussere Niveau gestiegen ist. Das ganze System sei luftdicht abgeschlossen und die konstant gehaltene, allen Punkten gemeinsame Temperatur betrage in absoluter Zählung T. Dann muss zwischen dem Dampfdrucke p des Wassers und dem Dampfdrucke p' der Lösung die Beziehung bestehen, dass p' vermehrt um den Druck der auf W lastenden Dampfsäule von der Höhe H gleich p sein muss. Diese Beziehung sagt weiter nichts aus, als dass das System im Gleichgewicht ist; angenommen nämlich, p' wäre grösser, als dieser Beziehung entspricht, so würde Wasser fortwährend aus dem Steigrohr nach W destillieren, um dort wieder durch die osmotischen Kräfte nach L transportiert zu werden, kurz, es würde das Wasser fortwährend einen Kreisprozess durchlaufen, d. h. das System würde wiederum eine Maschine repräsentieren, welche auf Kosten der Wärme der Umgebung beliebig viel äussere Arbeit zu leisten im Stande wäre und deren Existenz dem zweiten Hauptsatze widerspricht.

Fig. 14.



Ebenso würde umgekehrt, falls p' kleiner als der obigen Beziehung entsprechend wäre, Wasser von W in das Steigrohr hinaufdestillieren, unten wieder aus L in W eintreten, und wiederum, diesmal entgegengesetzt, im Kreise herumwandern. Gleichgewicht kann also nur dann eintreten, wenn der Ueberdruck von p über p' gerade durch den hydrostatischen Druck der Dampfsäule, welche zwischen ihnen sich befindet, kompensiert wird.

Der Druck dieser Dampfsäule ist leicht zu berechnen. Bezeichnet M_0 das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so ergibt sich aus der Gasformel

$$pv = 0{,}0821\ T$$

das spezifische Gewicht des Dampfes, bezogen auf Wasser gleich eins, also das Gewicht eines Kubikzentimeters in g zu

$$\frac{M_0}{1000\ v} = \frac{M_0\ p}{0{,}0821\ T\ 1000},$$

weil in v Litern M_0 g des Dampfes enthalten sind. Statt p können wir auch p' einführen, indem diese beiden Grössen der Voraussetzung

[1]) Vgl. Gouy u. Chaperon, Ann. chim. phys. [6] 13. 124 (1888); Arrheniüs, Zeitschr. phys. Chem. 3. 115 (1889).

gemäss, dass die Lösung verdünnt ist, nur unbedeutend verschieden sind; aus dem gleichen Grunde können wir auch davon absehen, dass streng genommen die Dichte der Dampfsäule längs des Steigrohrs variiert, und einfach ihren hydrostatischen Druck gleich

$$\frac{H M_0 p'}{0{,}0821\ T\ .\ 1000\ .\ 76\ \sigma}\ \text{Atm.}$$

setzen, wenn wir H in Zentimeter messen und mit σ das spezifische Gewicht des Quecksilbers bezeichnen. Der osmotische Druck der Lösung entspricht dem Drucke der gehobenen Flüssigkeitssäule H; es besteht somit zwischen H und dem ebenfalls in Atmosphären ausgedrückten osmotischen Druck P die Beziehung

$$P = \frac{HS}{76\ \sigma}$$

worin S das spezifische Gewicht der Lösung oder das (davon wenig verschiedene) des Lösungsmittels bedeutet.

Eliminieren wir H in dem Ausdruck für den hydrostatischen Druck der Dampfsäule, indem wir für H

$$\frac{P\,76\,\sigma}{S}$$

einführen, so lautet die oben aus der Bedingung des Gleichgewichts abgeleitete Beziehung zwischen jener Grösse und p und p'

$$p = p' + \frac{P M_0 p'}{1000\ S\ 0{,}0821\ T}$$

und somit erhalten wir den gesuchten Ausdruck für den osmotischen Druck

$$P = \frac{p - p'}{p'}\ \frac{0{,}0821\ T\ 1000\ S}{M_0}\ \text{Atm.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

welcher auf einem, vom obigen prinzipiell nicht verschiedenen Wege von van't Hoff (1886) gefunden wurde[1]).

Der Dampfdruck einer Lösung, die 2,47 g Aethylbenzoat auf 100 g Benzol enthält, wurde z. B. bei 80° zu 742,60 mm gefunden, während der des reinen Benzols bei der gleichen Temperatur 751,86 mm beträgt[2]); das Molekulargewicht M des Benzols ist 78, sein spezifisches Gewicht bei obiger Temperatur 0,8149; es berechnet sich somit der osmotische Druck obiger Lösung zu

$$P = \frac{9{,}26}{742{,}6}\ \frac{0{,}0821\ .\ (273 + 80)\ .\ 814{,}9}{78} = 3{,}78\ \text{Atm.}$$

Die oben mitgeteilte elementare und gleichzeitig sehr anschauliche Ableitung der fundamentalen Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfspannung ist nicht ganz streng, denn sie setzt voraus, dass $p - p'$ nur ein kleiner Bruchteil (z. B. nur ein Hundertstel von p)

---

[1]) van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué ou dissous. Stockholm 1886. Ein Auszug findet sich: Zeitschr. physik. Chem. **1.** 481 (1887).

[2]) Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 439 (1890).

ist, eine Forderung, die nur sehr verdünnte Lösungen erfüllen. Zu einer genaueren Formel gelangen wir auf folgendem Wege.

Mittels der S. 133 abgebildeten osmotischen Vorrichtung entziehen wir der Lösung eine kleine Quantität des Lösungsmittels; der hiezu nötige Arbeitsaufwand beträgt

$$P dv,$$

worin dv das Volumen bedeutet, um welches der Stempel gesenkt ist. Die Menge Lösungsmittel, die hiedurch der Lösung entzogen ist, möge dx Mol betragen. Wir können die gleiche Quantität nun aber auch mittels isothermer Destillation der Lösung entziehen, wozu es nach den Entwicklungen von S. 117 des Arbeitsaufwandes

$$dx R T ln \frac{p}{p'}$$

bedarf, indem wir wiederum unter p und p' die Dampfspannungen von reinem Lösungsmittel und Lösung bei der gleichen Temperatur T verstehen. Da bei diesen beiden isothermen und reversiblen Wegen die Arbeiten gleich gross sein müssen, so wird

$$P = \frac{dx}{dv} R T ln \frac{p}{p'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Da nun beim Zusatze von dx Molen reinen Lösungsmittels zu einer hinreichend verdünnten Lösung weder Kontraktion noch Dilatation erfolgt, so ist dv offenbar gleich dem Volumen der dx Mol, d. h. es wird

$$dv = \frac{M_0}{S} dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Aus (2) und (3) folgt

$$P = \frac{S}{M_0} R T ln \frac{p}{p'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Um P in Atmosphären zu erhalten, haben wir das Volumen eines Mols des Lösungsmittels in Litern auszudrücken und für R 0,0821 zu setzen:

$$P = \frac{0{,}0821\ T\ 1000\ S}{M_0} ln \frac{p}{p'} \text{ Atm.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Für $ln \frac{p}{p'}$ können wir in Gleichung (5) auch

$$ln \left(1 + \frac{p - p'}{p'}\right) = \frac{p - p'}{p'}$$

schreiben, wenn $\frac{p - p'}{p'}$ sehr klein gegen 1 ist. Berechnen wir nach Formel (5) mittels der oben angegebenen Daten den Druck der Lösung von Aethylbenzoat in Benzol, so findet sich

$$P = 3{,}76 \text{ Atm.},$$

während die ungenauere Formel 3,78 lieferte.

In praxi empfiehlt es sich, anstatt des Dampfdrucks den Siedepunkt zu bestimmen; anstatt der Erniedrigung $p - p'$ des Dampfdrucks misst man nämlich genauer und einfacher die durch den Zusatz

gelöster Substanz erzeugte Siedepunktserhöhung. Führt man die Bestimmung beim Atmosphärendruck B aus, so wird bei der Siedetemperatur der Lösung ihr Dampfdruck $p' = B$; der Dampfdruck p des reinen Lösungsmittels ist bei der nämlichen Temperatur B vermehrt um den Betrag, um welchen er ansteigt, wenn man die Temperatur von der Siedetemperatur des Lösungsmittels bis auf die der Lösung steigert; letzterer ist den Dampfdrucktabellen zu entnehmen, die mit hinreichender Genauigkeit für die wichtigsten Lösungsmittel von Regnault u. a. aufgestellt worden sind.

Für kleine Siedepunktserhöhungen t kann man p mittels der Clausiusschen Formel (S. 63)

$$\frac{d\,ln\,p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

berechnen, die für ein kleines Temperaturintervall, in welchem λ konstant gesetzt werden kann, integriert

$$ln\,p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{konst.}$$

liefert; nun ist beim Siedepunkte T_0 des reinen Lösungsmittels

$$ln\,B = -\frac{\lambda}{RT_0} + \text{konst.}$$

und somit

$$ln\,\frac{p}{p'} = ln\,\frac{p}{B} = \frac{\lambda}{R}\left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right].$$

In Formel (4) eingesetzt wird

$$P = \frac{\lambda}{M_0}\,ST\left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right].$$

Dies gibt vereinfacht

$$P = \frac{Slt}{T_0} \quad \text{oder} \quad P = \frac{1000\,S\,.\,l}{24{,}25}\,.\,\frac{t}{T_0}\ \text{Atm.} \quad . \quad . \quad (6)$$

worin

$$l = \frac{\lambda}{M_0}$$

die Verdampfungswärme von 1 g des Lösungsmittels, 24,25 den Faktor, der cal. auf Literatmosphären reduziert (S. 13), und

$$t = T - T_0$$

die Siedepunktserhöhung der Lösung bedeutet; S ist wie früher das spezifische Gewicht des Lösungsmittels. Der Faktor 1000 rührt wiederum (s. o.) daher, dass wir das Volumen eines Mols des Lösungsmittels in Litern ausdrücken müssen, um P in Atmosphären zu erhalten. — Formel (6) ist übrigens unabhängig davon, ob der Dampf des Lösungsmittels den Gasgesetzen gehorcht oder nicht; sie vernachlässigt allein die immerhin geringfügige Aenderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur und dürfte deshalb selbst bei Siedepunktserhöhungen

von 5—10° noch brauchbare, d. h. bis auf ca. 1 Prozent richtige Werte des bei der Temperatur $T_0 + t$ herrschenden osmotischen Drucks liefern.

So beträgt die Erhöhung, welche der Siedepunkt von Benzol durch Zusatz von 2,47 g Aethylbenzoat pro 100 g Lösungsmittel erfährt, 0,403°; setzen wir nach S. 62 die Verdampfungswärme von Benzol gleich 94,4 cal. bei 80°, so findet sich

$$P = \frac{814{,}9 \,.\, 94{,}4}{24{,}25} \cdot \frac{0{,}403}{(273 + 80)} = 3{,}62 \text{ Atm.}$$

Die Differenz gegen den S. 141 gefundenen Wert (3,76) dürfte sich dadurch erklären, dass bei der früheren Berechnung die Gültigkeit der Gasgesetze für Benzoldampf vorausgesetzt wurde, was eine kleine Ungenauigkeit bedingt (vgl. auch S. 64).

Der osmotische Druck einer wässerigen Lösung vom Siedepunkte $100 + t$ berechnet sich zu

$$P = \frac{0{,}959 \,.\, 536{,}4}{24{,}25} \cdot \frac{t}{273 + 100}$$

oder

$$P = 56{,}8\, t \text{ Atm.}$$

2. **Durch auswählende Löslichkeit.** Die weitgehende Analogie, welche zwischen dem Vorgang der Auflösung und dem der Verdampfung besteht, und von der noch wiederholt die Rede sein wird, erstreckt sich auch darauf, dass ebenso, wie die Dampftension eines Lösungsmittels durch Zusatz einer fremden Substanz heruntergedrückt wird, so auch die Löslichkeit desselben in einem zweiten Lösungsmittel kleiner wird, wenn man in jenem eine fremde Substanz auflöst, und zwar nach denselben Gesetzen. Schütteln wir also zwei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nur wenig lösen, z. B. Aether und Wasser mit einander, und bezeichnen wir die Löslichkeit des reinen Aethers im Wasser bei der absoluten Temperatur T mit L, die Löslichkeit des mit einer fremden Substanz versetzten Aethers bei der gleichen Temperatur mit L', so muss L' immer kleiner als L sein, und für den osmotischen Druck P, unter dem die im Aether aufgelöste fremde Substanz sich befindet, lässt sich die Gleichung ableiten:

$$P = \frac{L - L'}{L'} \cdot \frac{0{,}0819\, T\, 1000\, S}{M_0} \text{ Atm.} \quad \ldots \quad (7)$$

worin S und M_0 wie oben das spezifische Gewicht und das Molekulargewicht des Aethers bezeichnen und welche der Beziehung zwischen Dampfdruckerniedrigung und osmotischem Druck, Gleichung (5), vollkommen analog ist[1]).

Der Beweis der Gleichung (7) ergibt sich am einfachsten aus der Bemerkung, dass die Löslichkeit des Aethers im Wasser gleich derjenigen des Aetherdampfes im Wasser sein muss. Da letzterer, wie alle Dämpfe oder Gase, sich nach Henrys Absorptionsgesetz (s. w. u.) proportional seinem Partialdrucke lösen muss, so muss

$$L : L' = p : p'$$

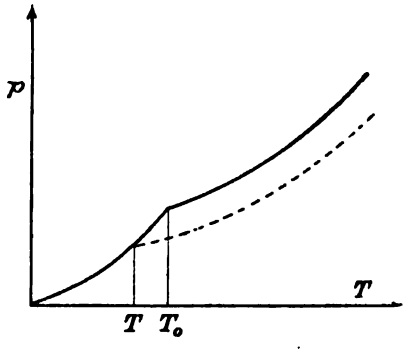
sein, wonach Gleichung (7) sofort als notwendige Folge von (5) sich ergibt.

---

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 6. 16 (1890).

3. **Durch Auskristallisieren (Ausfrieren).** Aus dem Satze, dass Lösungen beliebiger Stoffe in einem gleichen Lösungsmittel isosmotisch sind, wenn sie gleichen Dampfdruck besitzen, ergibt sich unmittelbar, dass auch in Lösungen des gleichen Lösungsmittels, welche gleichen Gefrierpunkt besitzen, der gleiche osmotische Druck herrscht. Denn der Gefrierpunkt als der Temperaturpunkt, bei dem das feste Lösungsmittel[1]) (Eis) und die Lösung nebeneinander existenzfähig sind, muss gleichzeitig derjenige Punkt sein, wo die Dampfspannungskurven der Lösung und des festen Lösungsmittels sich schneiden, wo also beide gleichen Dampfdruck besitzen. Angenommen nämlich, der Dampfdruck des Eises z. B. und derjenige einer wässerigen Lösung wären beim Gefrierpunkte verschieden, so würde ein isothermer Destillationsprozess zu stande kommen, durch den das Gleichgewicht sofort gestört würde; dieses kann eben nur dann bestehen bleiben, wenn über beiden der Dampf des Lösungsmittels gleiche Dichte besitzt. Lösungen gleichen Gefrierpunktes haben also auch gleichen Dampfdruck, nämlich den des ausgeschiedenen Eises, und sind deshalb isosmotisch.

Fig. 15.



Anschaulich lassen sich die hier obwaltenden Verhältnisse durch beigezeichnetes Kurvendiagramm (Fig. 15) darstellen, welches, wie Fig. 4, S. 75, die Dampfdruckkurve des festen und flüssigen Lösungsmittels, daneben aber noch die punktiert gezeichnete Dampfdruckkurve der Lösung enthält. Letztere muss nach den früheren Betrachtungen unterhalb derjenigen des Lösungsmittels verlaufen, und ihr Schnittpunkt mit der Dampfdruckkurve des festen Lösungsmittels liegt daher unterhalb T_0, dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels, nämlich bei T, woselbst also der Gefrierpunkt der Lösung liegt. $T_0 - T = t$ ist hiernach die Gefrierpunktserniedrigung.

Die Beziehung, welche zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und dem osmotischen Drucke der Lösung besteht, ergibt sich durch Kombination der für die molekulare Verdampfungswärme λ (S. 63) und Sublimationswärme σ (S. 74) gültigen Gleichungen

$$\lambda = RT^2 \frac{d\ln p}{dT} \quad \text{und} \quad \sigma = RT^2 \frac{d\ln p'}{dT}; \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

darin bedeutet p' den Dampfdruck des festen, der nach dem soeben besprochenen Satze mit dem der Lösung identisch ist, und p dagegen den des reinen (unterkühlten) flüssigen Lösungsmittels, beide

[1]) Voraussetzung bei diesen Betrachtungen ist, dass aus der Lösung, wie es tatsächlich fast immer geschieht, das feste Lösungsmittel rein herausfriert. Vgl. dazu den letzten Abschnitt dieses Kapitels „feste Lösungen".

Grössen bezogen auf die Gefriertemperatur der Lösung; durch Integration finden wir

$$ln\,p = -\frac{\lambda}{RT} + \mathfrak{C}_1;\quad ln\,p' = -\frac{\sigma}{RT} + \mathfrak{C}_2.$$

Nun werden nach S. 75 beim Gefrierpunkte des reinen Lösungsmittels T_0 die Dampfdrucke von festem und flüssigem Lösungsmittel einander gleich, d. h. es wird bei T_0

$$p' = p = p_0,$$

und somit

$$ln\,p_0 = -\frac{\lambda}{RT_0} + \mathfrak{C}_1;\quad ln\,p_0 = -\frac{\sigma}{RT_0} + \mathfrak{C}_2.$$

Eliminieren wir die Integrationskonstanten $\mathfrak{C}_1$ und $\mathfrak{C}_2$ durch Subtraktion der unter einander stehenden Gleichungen:

$$ln\,\frac{p}{p_0} = -\frac{\lambda}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right];\quad ln\,\frac{p'}{p_0} = -\frac{\sigma}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]$$

und subtrahieren diese beiden letzten Gleichungen von einander

$$ln\,\frac{p}{p'} = \frac{\sigma - \lambda}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right], \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

so erhalten wir eine Formel, die uns eine Beziehung liefert zwischen den Erniedrigungen des Dampfdrucks und des Gefrierpunktes einer Lösung, sowie der Differenz von molekularer Sublimationswärme und Verdampfungswärme, d. h. der molekularen Schmelzwärme des Lösungsmittels, und die bereits 1870 von Guldberg[1]) gefunden wurde; darin beträgt R 1,991, wenn wir die Schmelzwärme in cal. ausdrücken.

In Formel (4) S. 141 eingesetzt wird

$$P = \frac{\rho}{M_0} ST\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right],$$

wenn wir setzen $\rho = \sigma - \lambda$, oder vereinfacht, ganz ähnlich wie Gleichung (6) S. 142

$$P = \frac{Swt}{T_0} \text{ oder } P = \frac{1000\,S\,.\,w}{24{,}25}\,\frac{t}{T_0}\text{ Atm.} \quad . \quad . \quad (10)$$

Darin bedeutet $w = \frac{\rho}{M}$ die in cal. ausgedrückte Schmelzwärme von 1 g Lösungsmittel, T_0 seine Schmelztemperatur, S sein spezifisches Gewicht und $t = T_0 - T$ die Gefrierpunktserniedrigung.

Es wird z. B. der Gefrierpunkt des Benzols (5,5°) durch Zusatz von 2,47 g Aethylbenzoat auf 100 g Lösungsmittel um 0,840° erniedrigt; seine Schmelzwärme beträgt 30,08 cal., sein spezifisches Gewicht beim Schmelzpunkt 0,8875. Der osmotische Druck der Lösung ergibt sich also

$$P = \frac{887{,}5\,.\,30{,}08}{24{,}25}\cdot\frac{0{,}840}{273 + 5{,}5} = 3{,}324.$$

[1]) Compt. rend. 70. 1349 (1870).

Für Wasser beträgt

$$\frac{1000\,S\,.\,w}{24{,}25\,T_0} = \frac{1000 \times 79{,}6}{24{,}25 \times 273} = 12{,}03$$

und somit der Druck einer wässerigen Lösung vom Gefrierpunkte $T_0 - t$

$$P = 12{,}03\,t \text{ Atm.}$$

Nach den gut miteinander stimmenden neuesten Messungen von Abegg (Zeitschr. physik. Chem. **20.** 221, 1896), Ponsot (Bull. soc. chim. [3] **17.** 395, 1897) und Raoult (Zeitschr. physik. Chem. **27.** 617, 1898) liegt der Gefrierpunkt einer einprozentigen Zuckerlösung bei $-0{,}0546°$, ihr osmotischer Druck beträgt also 0,657 Atmosphären, was mit der direkten Messung Pfeffers (0,649) ausgezeichnet stimmt. — Uebrigens sieht man aus obiger Formel, dass einem Tausendstel Grade, also einer bereits ziemlich schwierig messbaren Grösse, ein Druck von 0,012 Atmosphären, d. h. ca. 9,1 mm Hg entspricht, der sich unschwer bis auf ein Prozent bestimmen liesse, wenn man nur im Besitze sicher und schnell genug funktionierender semipermeabler Membrane wäre.

Wegen der einfachen Bestimmbarkeit der Gefrierpunktserniedrigung kommt in praxi von allen Methoden zur Messung des osmotischen Druckes die eben beschriebene weitaus am häufigsten zur Anwendung; ihre experimentelle Ausführung werden wir im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen kennen lernen.

B. Entfernung des gelösten Stoffes aus der Lösung.

1. **Durch Verdampfen.** Wir betrachten zwei Lösungen des gleichen Stoffes im gleichen Lösungsmittel von sehr nahe gleicher Konzentration; der osmotische Druck des gelösten Stoffes in Lösung I betrage P, sein Dampfdruck über der Lösung p, das Volum der Lösung, welches eine g-Molekel gelöst enthält, betrage V, während mit v das Volumen bezeichnet werden soll, welches die g-Molekel im Gaszustande unter dem Drucke p einnimmt. Bei Lösung II seien die entsprechenden Grössen $P + dP$, $p + dp$, $V - dV$, $v - dv$. Wir führen nun folgenden Kreisprozess bei der konstant gehaltenen Temperatur T aus. Aus Lösung I setzen wir eine g-Molekel des gelösten Stoffes in Freiheit, wobei gegen den osmotischen Druck die Arbeit PV und vom Dampfdruck p die Arbeit pv geleistet wird; hierauf komprimieren wir die nun im gasförmigen Zustande befindliche g-Molekel von v auf $v - dv$, wobei die Arbeit $p\,dv$ geleistet werden muss; drittens bringen wir die g-Molekel in Lösung II, wobei gegen den Gasdruck die Arbeit $(p + dp)\ (v - vd)$ aufzuwenden ist und der osmotische Druck die Arbeit $(P + dP)\ (V - dV)$ leistet. Schliesslich bringen wir die g-Molekel aus Lösung II in I zurück, wobei der osmotische Druck die Arbeit $P\,dV$ verrichtet und wodurch alles wieder in den anfänglichen Zustand zurückgebracht ist. Da die Summe der aufgewendeten Arbeit, vermindert um die vom System geleistete, bei einem umkehrbaren isothermen Kreisprozess gleich Null sein muss, so wird

$$PV - pv + p\,dv + (p + dp)\ (v - dv) - (P + dP)\ (V - dV) - P\,dV = 0,$$

oder vereinfacht und unter Hinweglassung der Grössen, welche klein zweiter Ordnung sind,

$$v\,dp = V\,dP \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

2. **Durch auswählende Löslichkeit.** Bringen wir zwei, einander nur wenig lösende Flüssigkeiten zusammen, wie z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, und lösen einen dritten Körper auf, z. B. Jod, so wird sich dieser zwischen den beiden Lösungsmitteln verteilen. Bezeichnen wir mit P_1 und V_1 den osmotischen Druck und das von einer g-Molekel des gelösten Stoffes eingenommene Volum für das eine, mit P_2 und V_2 die entsprechenden Grössen für das zweite Lösungsmittel, so können wir mittels eines, dem soeben ausgeführten vollkommen analogen Kreisprozesses leicht die Beziehung

$$V_1 dP_1 = V_2 dP_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

ableiten.

3. **Durch Auskristallisieren.** Das in der Praxis bei weitem am häufigsten angewendete Mittel, um einen gelösten Körper aus seiner Lösung zu entfernen, besteht darin, dass man mittels geeigneter Temperaturveränderung jenen aus seiner gesättigten Lösung auskristallisieren lässt.

Dieser Vorgang erinnert an die Kondensation eines Stoffes aus seinem gesättigten Dampfe, und wir erkennen auch leicht, dass die Analogie zwischen den Vorgängen der Auflösung und Verdampfung keine bloss äusserliche, sondern eine tief in dem Wesen der Sache begründete ist. Denn wenn ein fester oder flüssiger Körper verdampft, so werden seine Molekeln durch eine Expansivkraft — wir nennen sie „Dampftension" — in einen Raum hineingetrieben, in welchem sie unter einen gewissen Druck gelangen, eben den Druck des bei der betreffenden Temperatur gesättigten Dampfes. Ganz ebenso liegt nun aber die Sache auch, wenn ein fester Körper in Lösung geht; auch in diesem Falle werden seine Molekeln durch eine gewisse Expansivkraft — wir wollen sie als „Lösungstension" bezeichnen — in einen Raum hineingetrieben, in welchem sie unter einen bestimmten Druck gelangen, nämlich den osmotischen Druck der gesättigten Lösung. Wir haben S. 62 durch thermodynamische Betrachtung der Verdampfung die Clausiussche Formel abgeleitet, welche zwischen der Aenderung des Dampfdrucks mit der Temperatur, der Volumzunahme beim Verdampfen und der Verdampfungswärme eine einfache Beziehung herstellt; auf einem völlig entsprechenden Wege können wir nun auch, indem wir die Verflüchtigung des Stoffes anstatt im Vakuum in Lösung vor sich gehen lassen und den Prozesss durch Anwendung einer halbdurchlässigen Wand reversibel machen, eine Beziehung ableiten zwischen der Aenderung der Lösungstension mit der Temperatur, der Volumzunahme bei der Auflösung und der Lösungswärme eines festen Körpers, und man erhält so ohne weiteres

$$Q = T \frac{dP}{dT} (V - v').$$

Hierin bedeutet Q die Wärmemenge, welche absorbiert wird, wenn die g-Molekel eines festen Körpers bei dem konstant erhaltenen osmotischen Druck P der bei der Temperatur T gesättigten Lösung

in letztere übergeht, V das Volumen, welches eine g-Molekel des in der gesättigten Lösung befindlichen Körpers, und v' das Volumen, welches eine g-Molekel des Körpers vor der Auflösung einnimmt (van't Hoff[1]).

Ist der in Lösung gehende Körper eine Flüssigkeit, so tritt dadurch, dass sich das Lösungsmittel gleichzeitig auch in jener löst, eine Komplikation ein, welcher übrigens leicht Rechnung getragen werden kann.

Die Gesetze des osmotischen Drucks. Die Gesetze des osmotischen Drucks werden offenbar die Fragen betreffen, wie der osmotische Druck 1. von dem Volum der Lösung (Konzentration), 2. von der Temperatur, 3. von der Natur des gelösten Körpers, 4. von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Die Antwort hierauf, welche natürlich nur das Experiment hat liefern können, d. h. die direkte oder indirekte Messung des osmotischen Drucks in möglichst zahlreichen Fällen, ist überaus einfach ausgefallen und hat zu dem merkwürdigen Resultate geführt, dass der osmotische Druck unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist und im übrigen den Gasgesetzen gehorcht (van't Hoff). Das überaus mannigfaltige Beweismaterial, das zur Aufstellung dieses Satzes nötigte, wird in den nachfolgenden Abschnitten besprochen werden.

Osmotischer Druck und Konzentration. Den Druck der Rohrzuckerlösungen fand Pfeffer der Konzentration proportional (S. 145); die längst bekannten Regeln, wonach die Dampfspannungserniedrigung (Gesetz von Wüllner) und die Gefrierpunktserniedrigung (Gesetz von Blagden) gelöster Stoffe der Konzentration proportional wachsen, sind im Lichte der S. 141 u. 145 entwickelten Formeln dahin zu interpretieren, dass für den osmotischen Druck das Gleiche gilt. Bezeichnen wir die Anzahl gelöster g-Molekeln pro Liter mit c, so wird

$$P = c \times \text{konst.},$$

und beachten wir, dass

$$c = \frac{1}{V}$$

ist, wenn V dasjenige Volum der Lösung bezeichnet, welche eine g-Molekel gelöster Substanz enthält, so wird

$$PV = \text{konst.},$$

d. h. für den osmotischen Druck gilt das Mariotte-Boylesche Gesetz.

Osmotischer Druck und Temperatur. Die Pfefferschen Messungen des Drucks von Rohrzuckerlösungen liessen sich gut durch die Formel

$$P = 0{,}649\ (1 + 0{,}00367\ t)$$

[1]) Vgl. auch van Deventer u. van der Stadt, Zeitschr. physik. Chem. **9**. 43 (1891).

darstellen; der Temperaturkoeffizient 0,00367 ist nun aber identisch mit dem des Gasdrucks, d. h. der osmotische Druck ist der absoluten Temperatur proportional.

Dies Resultat wird durch ein einfaches, von v. Babo bereits 1848 entdecktes und in neuerer Zeit wiederholt experimentell verifiziertes Gesetz bestätigt, wonach die relative Dampfspannungserniedrigung $\frac{p - p'}{p}$ einer verdünnten Lösung, und somit auch der Quotient $\frac{p}{p'}$, von der Temperatur unabhängig ist. Beachten wir nämlich, dass in der Gleichung (5) S. 141

$$P = \frac{0{,}0821\, T\, 1000\, S}{M_0} \ln \frac{p}{p'}$$

S dem Volum V der Menge von Lösungsmitteln, die auf eine bestimmte Quantität gelöster Substanz (z. B. eine g-Molekel) kommt, umgekehrt proportional zu setzen, und dass nach Babos Gesetz der Ausdruck

$$\frac{0{,}0821}{M_0} \ln \frac{p}{p'}$$

von der Temperatur unabhängig ist, so folgt auch auf diesem Wege

$$PV = T \times \text{konst.},$$

d. h. für den osmotischen Druck gilt das Gesetz von Gay-Lussac. Dieses Gesetz werden wir weiter unten thermodynamisch sicher begründen; hier sei nur noch bemerkt, dass aus den zahlreichen Bestimmungen der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen übereinstimmend der Satz folgt, dass die auf gleiche räumliche[1]) Konzentrationen bezogenen osmotischen Drucke der gleichen verdünnten Lösung bei diesen beiden Temperaturpunkten sich wie die absoluten Temperaturen des Siedepunkts und Schmelzpunkts verhalten.

Osmotischer Druck und Verdünnungswärme. Wenn man eine verdünnte Lösung mit weiterem Lösungsmittel versetzt, so wird (wenn keine Dissoziationserscheinungen auftreten) weder Wärme entwickelt noch äussere Arbeit geleistet; die Gesamtenergie bleibt also bei diesem Vorgange ungeändert. Leitet man ihn daher in der Weise, dass man gleichzeitig äussere Arbeit gewinnt, so muss die Lösung sich um den äquivalenten Betrag abkühlen, gerade wie es bei einem Gase der Fall war (S. 51). Komprimiert man umgekehrt mittels der S. 133 gezeichneten osmotischen Vorrichtung die Lösung, so muss nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die aufgewendete Arbeit in der Lösung als Wärme wiedererscheinen. Wir können diesen Satz auch dahin ausdrücken, dass der Energieinhalt einer gelösten Substanz vom Volumen der Lösung unabhängig ist.

---

[1]) Eine solche Reduktion ist notwendig, weil die Wärmeausdehnung der Lösung das Volum des gelösten Stoffes vergrössert.

Verschieben wir einen osmotischen Stempel um das Volumen v und wenden wir Gleichung (e) S. 25

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

auf diesen Prozess an, so wird darin

$$U = 0,$$

und daher die maximale Arbeit

$$A = T \frac{dA}{dT} \text{ oder integriert } A = T \times \text{konst.},$$

d. h. A ist der absoluten Temperatur proportional. Nun ist

$$A = Pv;$$

es muss also der osmotische Druck gleichfalls der absoluten Temperatur proportional sein. Letzteren Satz fanden wir oben durch die Erfahrung bestätigt; wir erkennen nunmehr, dass für seine Gültigkeit notwendig und hinreichend ist, dass die Verdünnungswärme Null sei (van't Hoff, 1885).

Bei konzentrierteren Lösungen ziemlich allgemein, zuweilen aber auch bei verdünnten (wenn nämlich mit dem Vorgang der Verdünnung Bildung neuer oder Spaltung vorhandener Molekülkomplexe verbunden ist), hat die Verdünnungswärme einen positiven oder negativen Wert; es ergibt dann auch die Beobachtung keine Proportionalität zwischen absoluter Temperatur und osmotischem Druck (vgl. w. u. den Abschnitt „ideale konzentrierte Lösungen").

Osmotischer Druck und Natur der gelösten Substanz. Von Raoult ist 1883 auf Grund eines sehr ausgedehnten Beobachtungsmaterials der Satz aufgestellt worden, dass, wenn man im gleichen Lösungsmittel äquimolekulare Mengen der verschiedensten Substanzen auflöst, sein Gefrierpunkt gleich stark erniedrigt wird; bald darauf (1887) erkannte derselbe Forscher, dass für die Erniedrigung der Dampfspannung (und natürlich auch für die Erhöhung des Siedepunktes) das Gleiche gilt. Nun besitzen aber Lösungen gleichen Gefrierpunktes und gleicher Dampfspannung gleichen osmotischen Druck; also lassen sich die Regeln von Raoult in den Satz zusammenfassen, dass man Lösungen gleichen osmotischen Drucks erhält, wenn man in einem gleichen Lösungsmittel äquimolekulare Mengen der verschiedensten Substanzen zur Auflösung bringt.

Osmotischer Druck und Gasdruck. In den vorangehenden Abschnitten liess sich auf Grund vieler experimentellen Ergebnisse zeigen, dass der osmotische Druck gelöster Substanzen in der gleichen Weise vom Volum und der Temperatur abhängt, wie der Gasdruck, dass ferner hier wie dort die in der Volumeinheit befindlichen (gelösten oder gasförmigen) Moleküle für die Grösse des Druckes massgebend

sind und dass schliesslich die Analogie zwischen dem Verhalten gelöster und vergaster Substanzen auch in dem Satze ihren Ausdruck findet, wonach der Energieinhalt in beiden Fällen bei konstanter Temperatur vom eingenommenen Volumen unabhängig ist; da liegt es nun nahe, den osmotischen Druck gelöster Substanzen seinem absoluten Betrage nach mit dem Gasdruck zu vergleichen, den man unter entsprechenden Verhältnissen beobachten würde.

Aus den Beobachtungen, die Pfeffer an wässerigen Lösungen von Rohrzucker angestellt hat, und denen die Formel (S. 137)

$$P = n\,0{,}649\ (1 + 0{,}00367\ t)\ \text{Atm.}$$

gerecht wurde, berechnet sich der Druck einer einprozentigen Lösung bei 0° zu 0,649 Atmosphären; das Volum von 100 g Lösung beträgt bei 0° 99,7 ccm, und dasjenige, welches ein Mol Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$ = 342) enthält, somit 342 × 99,7 ccm oder 34,1 Liter. Aus den Gasgesetzen (S. 43) berechnet sich nun aber der Druck in einem Raume v, der gerade ein Mol eines Gases enthält, für $T = 273$ zu

$$p = \frac{RT}{v} = \frac{0{,}0821\ .\ 273}{34{,}1} = 0{,}657\ \text{Atm.}$$

Diese Zahl stimmt auffallend mit der direkt gefundenen (0,649) überein und vollständig ist die Uebereinstimmung mit dem S. 146 aus dem Gefrierpunkt berechneten Werte (0,657); d. h. der osmotische Druck gelösten Rohrzuckers ist gerade so gross, wie der Gasdruck, den man beobachten würde, wenn man das Lösungsmittel entfernte und die gelöste Substanz den gleichen Raum bei gleicher Temperatur in Gasform erfüllend zurückliesse.

Für den gelösten Rohrzucker gilt also dieselbe Zustandsgleichung wie für ein Gas

$$PV = RT = 0{,}0821\ T\ \text{Literatm.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

wenn wir unter P den in Atmosphären bei der absoluten Temperatur T gemessenen osmotischen Druck einer Lösung verstehen, die in V Litern ein Mol gelöster Substanz enthält.

Dass dies Resultat allgemeine Gültigkeit besitzt, wird durch die vielfachen indirekten Messungen des osmotischen Drucks bestätigt. Diskutieren wir zunächst einen von Raoult[1]) rein empirisch gefundenen Satz, wonach die relative Dampfspannungserniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Auflösen einer fremden Substanz erfährt, gleich der Anzahl der gelösten Moleküle n dividiert durch die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels N ist. Dies besonders an verdünnten ätherischen Lösungen sehr gut bestätigte Gesetz führt also zu der Beziehung

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

[1]) Raoult, Zeitschr. physik. Chem. **2.** 353 (1888).

Setzen wir diesen Wert für die relative Dampfspannung in Formel (1) S. 140 ein, so wird

$$P = \frac{n}{N} \frac{0{,}0821\, T\, 1000\, S}{M_0}.$$

Nun ist NM_0 die Anzahl g des Lösungsmittels, welche n Moleküle des gelösten Stoffes enthalten, $\frac{NM_0}{1000\, S}$ das Volumen jener Menge in Litern, weil S das spezifische Gewicht des Lösungsmittels darstellt, und daher

$$\frac{NM_0}{n\, 1000\, S} = V$$

das Volumen der Lösung in Litern, welches eine g-Molekel enthält. Es resultiert somit wiederum die Zustandsgleichung

$$P = \frac{0{,}0821\, T}{V} \text{ oder } PV = 0{,}0821\, T \text{ Literatm.}$$

Für die relative Löslichkeitserniedrigung hat sich bei Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln das analoge Gesetz herausgestellt[1]): Die relative Löslichkeitserniedrigung ist gleich der Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes dividiert durch die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels; es ist somit

$$\frac{L - L'}{L'} = \frac{n}{N}.$$

Führen wir diese Gleichung in die S. 143 mitgeteilte Beziehung (7) ein, welche die Löslichkeitserniedrigung mit dem osmotischen Drucke verknüpft, so wird wiederum in gleicher Weise wie oben

$$PV = RT = 0{,}0821\, T.$$

Dasselbe beweisen schliesslich die Messungen des osmotischen Druckes, welche nach der Gefriermethode angestellt sind. Mit der Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung, welche Wasser durch Auflösen von Salzen erfährt, haben sich insbesondere Blagden (1788), Rüdorff (1861) und de Coppet (1871) beschäftigt, ohne jedoch zu einfachen und allgemein gültigen Gesetzmässigkeiten zu gelangen. Es rührt dies daher, dass, wie weiter unten ausgeführt werden wird, wegen der elektrolytischen Dissoziation der Salze in wässeriger Lösung die Verhältnisse hier komplizierter und die Gesetzmässigkeiten demgemäss versteckter liegen, als bei Anwendung anderer gelöster oder lösender Stoffe. Sobald daher Raoult sich vorwiegend der Untersuchung von Körpern der organischen Chemie zuwandte, konnte er alsbald, gestützt auf ein umfangreiches Beobachtungsmaterial, die Gültigkeit folgenden merkwürdigen Satzes nachweisen:

Löst man in einem beliebigen Lösungsmittel äquimole-

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 6. 19 (1890).

kulare Mengen beliebiger Substanzen auf, so wird der Gefrierpunkt um gleich viel erniedrigt.

Bezeichnen wir die durch den Zusatz von m g fremder Substanz zu 100 g des Lösungsmittels hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung mit t, so muss nach dem Raoultschen Satz mit Hinzuziehung des Gesetzes von Blagden (S. 148)

$$t = E\frac{m}{M} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

sein, wenn wir mit M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bezeichnen; es ist die Gefrierpunktserniedrigung also dem Molekulargehalte an gelöster Substanz proportional. Der Proportionalitätsfaktor E ist unabhängig von der Natur der zugesetzten Substanz, wohl aber ändert er sich von Lösungsmittel zu Lösungsmittel. Raoult nennt diese Grösse die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung" des betreffenden Lösungsmittels; ihre physikalische Bedeutung ist einfach die, dass sie die Gefrierpunktserniedrigung angibt, welche man beobachten würde, wenn man in 100 g eines Lösungsmittels eine g-Molekel einer beliebigen Substanz auflöste, vorausgesetzt, dass bis zu so grossen Konzentrationen die nur für verdünnte Lösungen streng gültige Proportionalität zwischen Molekulargehalt und Gefrierpunktserniedrigung bestehen bliebe.

Vergleichen wir die Regel von Raoult mit Gleichung (10) S. 145

$$P = \frac{Swt}{T_0},$$

welche die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung gibt; multiplizieren wir beide Seiten obiger Gleichung mit V, d. h. demjenigen Volum des Lösungsmittels, das ein Mol gelöster Substanz enthält, so wird mit Anwendung der Gasgleichung (13) auf die Gefriertemperatur T_0

$$PV = RT_0 = \frac{SVwt}{T_0}.$$

Nun ist SV diejenige Gewichtsmenge Lösungsmittel, die in der Lösung auf 1 Mol gelöster Substanz kommt; da aber m g Substanz, d. h. $\frac{m}{M}$ Mol auf 100 g Lösungsmittel kommen sollen, so muss

$$SV = \frac{100\,M}{m}$$

sein. Oben eingesetzt wird

$$RT_0 = \frac{100\,Mwt}{mT_0}$$

oder

$$t = \frac{RT_0^2}{100w} \cdot \frac{m}{M} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

Gleichungen (15) und (16) werden identisch, wenn man

$$E = \frac{R T_0^2}{100 w} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad ; \quad (17)$$

setzt; nach (17) kann man also die von Raoult empirisch gefundene molekulare Gefrierpunktserniedrigung aus der Gaskonstanten R, der absoluten Schmelztemperatur T_0 und der Schmelzwärme w des Lösungsmittels berechnen (van't Hoff, 1885).

Wenn w in cal. ausgedrückt wird, so müssen wir R in gleichem Maasse zählen, d. h. 1,991 setzen (S. 52). — Für Wasser beträgt

$$T_0 = 273, \quad w = 80{,}3 \text{ cal.};$$

somit

$$E = \frac{1{,}991 \,.\, 273^2}{8030} = 18{,}5,$$

während nach den neuesten Bestimmungen an sehr verdünnten Lösungen (l. c. S. 146) als wahrscheinlichster Wert

$$E = 18{,}4$$

zu folgern sein dürfte. Die Uebereinstimmung würde vollkommen sein, wenn w etwas zu niedrig bestimmt worden und richtiger 80,7 anstatt 80,3 zu setzen wäre.

Die nachfolgende Tabelle enthält die beobachteten und nach van't Hoff berechneten Werte der molekularen Gefrierpunktserniedrigung für eine Reihe verschiedener Lösungsmittel.

Lösungsmittel	E[1]) beobachtet	E berechnet	$T_0 - 273$	w[2])
Wasser	18,4	18,5	0°	80,3
Stickstoffdioxyd	41	43—47	—10°	32—37
Ameisensäure	27,7	28,4	8,5°	55,6
Essigsäure	39	38,8	16,7°	43,2
Stearinsäure	44	48	64°	47,6
Laurinsäure	44	45,2	43,4°	43,7
Palmitinsäure	44	55	55°	39,2
Caprinsäure	47	—	27°	—
Phenylpropionsäure	88	—	48,5°	—
Stearin	51	—	55,6°	—
Aethal	62	—	46,9°	—
Aethylendibromid	118	119	7,9°	13
Chloralalkoholat	78	—	46,2°	—

[1]) Nach den Messungen von Raoult, Ann. chim. phys. (5) **28.** (6) **11**; Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **2.** 715; Eykman, ibid. **8.** 113 u. 203; **4.** 497; Ramsay, ibid. **5.** 222.

[2]) Nach den Messungen von Berthelot, Pettersson, Eykman, Battelli, Bruner u. A.; vgl. besonders auch Stillmann u. Swain, Zeitschr. physik. Chem. **29.** 705 (1899).

Lösungsmittel	E beobachtet	E berechnet	$T_0 - 273$	w
Benzol	49	51	5,5°	30
Diphenyl	82	84	70,2°	28,5
Diphenylmethan	67	—	26°	—
Naphthalin	71	69,4	80°	35,5
Phenol	74	76	39°	25
p-Monobromphenol	107	—	63°	—
p-Kresol	74	73	34°	26
Thymol	83	85	48,2°	27,5
Anethol	62	—	20,1°	—
Benzophenon	95	96	48°	21,5
Urethan	50	50	48,7°	41
Urethylan	44	—	50°	—
Acetoxim	55	—	59,4°	—
Azobenzol	82	82	66°	27,9
Nitrobenzol	70,7	69,5	5,3°	22,3
p-Toluidin	52	49	42,5°	39
Diphenylamin	88	88,8	54°	24,0
Naphthylamin	78	81,2	50,1°	25,6

Raoult hatte anfänglich vermutet, dass zwischen den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen verschiedener Lösungsmittel und ihren Molekulargewichten M_0 eine einfache Beziehung bestände, wonach $E = 0{,}62\, M_0$ sein sollte, die sich aber dem wachsenden Beobachtungsmaterial gegenüber nicht bewährte; erst van't Hoffs Theorie lehrte die Werte von E aus dem Schmelzpunkt und der Schmelzwärme des Lösungsmittels zu berechnen.

Henrys und Daltons Absorptionsgesetze. Für die Dampfspannung eines in Lösung befindlichen Stoffes hat man bereits seit langer Zeit einen einfachen Satz aufgefunden, wonach zwischen jener und der Konzentration Proportionalität besteht. Man spricht ihn gewöhnlich so aus: die Gase lösen sich in einem beliebigen Lösungsmittel ihrem Drucke proportional (Henrys Absorptionsgesetz, 1803). Soweit der Satz geprüft wurde, was hauptsächlich für die Löslichkeit der permanenten Gase geschehen ist, hat er sich als ein recht genaues Naturgesetz bewährt; natürlich gilt das Gesetz in gleicher Weise auch für gelöste Flüssigkeiten, und es ist demgemäss z. B. der Partialdruck des Alkohols über seiner verdünnten wässerigen Lösung seiner Konzentration im Wasser proportional.

Im Sinne des Henryschen Gesetzes muss also zwischen der Dampftension p und der Konzentration, demgemäss auch dem osmotischen Druck P des gelösten Stoffes Proportionalität bestehen, was wir durch die Gleichung

$$\frac{dp}{p} = \frac{dP}{P}$$

ausdrücken können; vergleichen wir hiemit die S. 146 abgeleitete Beziehung

$$v\,dp = V\,dP,$$

so ergibt sich durch Division $pv = PV$, d. h. es wird wiederum

$$PV = RT.$$

Für alle Gase oder Dämpfe, die sich in einem beliebigen Lösungsmittel ihrem Drucke proportional lösen, d. h. dem Henryschen Absorptionsgesetze Folge leisten, ist also der osmotische Druck dem entsprechenden Gasdruck gleich (van't Hoff, 1885). Aus der nach allem, was wir wissen, sehr genauen Gültigkeit des Absorptionsgesetzes müssen wir schliessen, dass auch der osmotische Druck den Gasgesetzen sehr genau Folge leistet; die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes ist die denkbar einfachste und schärfste experimentelle Bestätigung dafür, dass ein in Lösung befindlicher Stoff auf eine semipermeable Wand ebenso stark drückt, wie er bei gleicher Konzentration und gleicher Temperatur als Gas auf eine gewöhnliche Wand drücken würde.

Wie Dalton 1807 fand, löst sich von einem Gasgemische jedes Gas seinem Partialdrucke entsprechend auf; dies bedeutet offenbar nichts anderes, als dass von den gelösten Gasen jedes einen solchen osmotischen Druck ausübt, als ob es allein zugegen wäre, d. h. für den osmotischen Druck einer Lösung mehrerer Substanzen gilt das gleiche, einfache (ebenfalls von Dalton gefundene) Summationsgesetz, wie für die Gase; demzufolge ist dann auch die Gefrierpunktserniedrigung, die zwei Stoffe in gemeinschaftlicher Lösung hervorbringen, gleich der Summe der Erniedrigungen, die sie für sich allein erzeugen würden, und das Gleiche gilt von der Dampfspannungs- und Löslichkeitserniedrigung, vorausgesetzt natürlich, dass keine gegenseitige chemische Einwirkung statthat, die zu einer Veränderung der Molekülzahl führt.

Natur des Lösungsmittels. Die Frage, wie der osmotische Druck einer gelösten Substanz von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst wird, erledigt sich sofort durch den Hinweis, dass er, weil er dem entsprechenden Gasdruck gleich ist, davon überhaupt nicht abhängt.

Einen direkten Beweis hievon liefert die Untersuchung der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln; in Analogie zum Henryschen Gesetze findet man auch hier, wie bei der Verteilung eines Stoffes zwischen Gasraum und Lösungsmittel (vgl. vorigen Abschnitt), Proportionalität zwischen den Konzentrationen des Stoffes in den beiden Lösungsmitteln. Schüttelt man also z. B. Schwefelkohlenstoff, Wasser und Jod, so ist, unabhängig von der angewendeten Jodmenge, das Verhältnis der Konzentration des Jodes im Schwefelkohlenstoff und im Wasser 410 bei einer Temperatur von 15°.

Führen wir diese Beziehung in die S. 147 aufgestellte Gleichung

$$V_1\,dP_1 = V_2\,dP_2$$

ein, so gelangen wir auf einem völlig analogen Wege wie im vorigen Abschnitt zu der Beziehung

$$P_1 V_1 = P_2 V_2,$$

d. h. bei gleicher räumlicher Konzentration ist der osmotische Druck in beiden Lösungen gleich gross. Wir haben also z. B. zu schliessen, dass, wenn wir in einem Liter Wasser und in einem Liter Schwefelkohlenstoff die gleiche Gewichtsmenge Jod auflösen, wir zu zwei Lösungen gleichen osmotischen Drucks gelangen.

Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln gleiches Molekulargewicht besitzt; andernfalls (bildet er z. B., wie Essigsäure in Benzol, in dem einen Lösungsmittel Doppelmoleküle, während er in dem andern, z. B. Wasser, von normalem Molekulargewicht ist) wird auch der osmotische Druck verschieden sein, wenn wir uns in beiden Lösungsmitteln gleichkonzentrierte Lösungen herstellen. Aber dann hört, wie im Kap. 3 des dritten Buches gezeigt werden wird, auch die Konstanz des Teilungskoeffizienten auf.

Die ersten Versuche über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln verdankt man Berthelot und Jungfleisch (Ann. chim. phys. (4) **26**. 396, 1872); da viele gelöste Stoffe zur Untersuchung kamen, bei denen obige Bedingung nicht erfüllt war, so schloss Berthelot entsprechend, dass auch bei verdünnten Lösungen der Teilungskoeffizient im allgemeinen mit der Konzentration variiert (l. c. S. 409). Dass die Konstanz des Teilungskoeffizienten an die Gleichheit des Molekularzustandes der gelösten Substanz in den beiden Lösungsmitteln gebunden ist, zeigte ich 1891 (Zeitschr. physik. Chem. 8. 110, 1891).

Da der osmotische Druck bei gegebener Konzentration von der Natur des Lösungsmittels nicht abhängt, so ist es selbstverständlich, dass er auch davon unabhängig ist, ob das Lösungsmittel durch äusseren Druck komprimiert wird oder nicht, vorausgesetzt natürlich, dass damit keine Aenderung des Molekularzustandes verbunden ist. Dies Resultat lässt sich auch sehr einfach direkt thermodynamisch ableiten.

Molekularzustand der in Lösung befindlichen Stoffe. Das Ergebnis der vorstehenden Abschnitte lässt sich dahin aussprechen, dass ein umfangreiches Beweismaterial zur Aufstellung des empirischen Satzes nötigte, wonach der osmotische Druck eines gelösten Stoffes ebenso gross ist wie der manometrisch zu messende Gasdruck, welchen man beobachten würde, wenn man das Lösungsmittel entfernte und den gelösten Stoff das gleiche Volum als Gas erfüllend zurückliesse.

Hieraus fliesst nun eine praktische Anwendung der Methoden zur Messung des osmotischen Druckes, welche von der grössten Wichtigkeit ist. Indem man den osmotischen Druck eines Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel bei nicht zu grosser Konzentration bestimmt, erhält man den entsprechenden Gasdruck und ist somit im Besitze aller Daten, um die Dampfdichte des betreffenden Stoffes berechnen zu können, und aus der Dampfdichte ergibt sich mit Hilfe der Regel von Avogadro das Molekulargewicht. Wir sind so in den Besitz von Methoden gelangt, um das Molekulargewicht auch von solchen Stoffen bestimmen zu können, deren Dampfdichte sich direkt nur schwierig oder überhaupt nicht ermitteln lässt, weil der betreffende Körper sich erst bei zu hoher Temperatur oder überhaupt nicht unzersetzt verflüchtigen lässt. Für die praktische Anwendung ferner ist der Umstand sehr günstig, dass das Molekulargewicht auf diesem Wege

bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels und der Methode, den osmotischen Druck zu messen, sich fast immer bequemer bestimmen lässt, als durch eine Messung der Dampfdichte.

Es muss aber betont werden, dass die Bestimmung des Molekulargewichtes mit Hilfe einer Messung des osmotischen Druckes zunächst eine rein empirische ist. Denn nur die Erfahrung ergab, dass der osmotische Druck ebenso gross ist, wie der Gasdruck, den wir beobachten würden, wenn wir das Lösungsmittel entfernten, und den gelösten Körper als Gas, den gleichen Raum wie vorher erfüllend, zurückliessen. Es ist übrigens gleichgültig, ob wir den Versuch realisieren können oder nicht, d. h. ob der gelöste Stoff überhaupt als Gas unter den entsprechenden Umständen existenzfähig ist; von jedem chemisch wohl definierten Stoffe können wir ja mit Hilfe von Avogadros Regel den in Rede stehenden Gasdruck, und somit auch umgekehrt, wenn wir mit Hilfe des osmotischen Drucks den entsprechenden Gasdruck gefunden haben, das Molekulargewicht des betreffenden Stoffes berechnen. Diese Rechnung hat aber zunächst keine andere Basis als eben die durch die Erfahrung in vielen Fällen bestätigte Regel der Gleichheit vom osmotischen Druck und Gasdruck; über den Molekularzustand des in Lösung befindlichen Stoffes insbesondere ist dabei vorläufig gar keine Voraussetzung gemacht.

Die merkwürdige und höchst auffallende Beziehung zwischen osmotischem Druck und Molekulargewicht verlangt nun aber eine theoretische Deutung; und es ist evident, dass diese Deutung den Molekularzustand der in Lösung befindlichen Stoffe betreffen wird. Hier muss dann natürlich die Hypothese einsetzen, weil alles hypothetischen Charakters ist, was auf den Molekularzustand eines Stoffes sich bezieht und dementsprechend auf der hypothetischen Annahme einer diskreten Verteilung der Materie im Raum beruht. Die Wahl, welche bei der Aufstellung einer geeigneten Hypothese zu treffen ist, wird nun aber wohl selten leichter gemacht, wie im vorliegenden Falle.

Die Erkenntnis nämlich, dass ein in verdünnter Lösung befindlicher Stoff den Gasgesetzen gehorcht, legt sofort den Analogieschluss nahe, dass auch der Molekularzustand eines in Lösung befindlichen Stoffes der gleiche ist, wie im Gaszustande, dass mit anderen Worten für jenen Avogadros Regel Gültigkeit besitzt. Man gelangt so zu der folgenden Hypothese:

Isosmotische Lösungen enthalten im gleichen Volum bei gleicher Temperatur die gleiche Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes, und zwar ist diese Anzahl ebenso gross, wie die im gleichen Volum eines idealen Gases von gleicher Temperatur und gleichem Drucke befindliche Anzahl (van't Hoff).

Die ausserordentliche Wichtigkeit dieser Verallgemeinerung von Avogadros Regel liegt auf der Hand; was ihre Zulässigkeit anlangt, so sei zunächst darauf hingewiesen, dass sie, weil durch einen Analogieschluss einfachster Art gewonnen, an sich von einleuchtender Wahr-

scheinlichkeit uns entgegentritt. Beinahe mehr jedoch, wie nach der Wahrscheinlichkeit einer Hypothese, hat man nach ihrer Fruchtbarkeit zu fragen, denn nur dadurch, dass eine Hypothese zu neuer, an der Erfahrung geprüfter Erkenntnis führt, beweist sie ihre Existenzberechtigung. Wir acceptieren also im Folgenden van't Hoffs Verallgemeinerung der Avogadroschen Regel und werden sie, besonders im zweiten Buche, zu weiteren Schlussfolgerungen benutzen.

Man findet häufig in der Literatur die Angabe, dass erfahrungsgemäss der osmotische Druck den Gasgesetzen, nämlich denen von Boyle-Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro gehorche; es ist dies ein Irrtum von prinzipieller Bedeutung, vor dem deshalb noch besonders gewarnt sei. Ausdruck experimenteller Tatsachen sind von den obigen Gesetzen nur die beiden ersteren: Avogadros Regel ist natürlich für gelöste Stoffe ebenso hypothetisch wie für Gase und es ist auch nicht abzusehen, wie durch Erfahrungstatsachen dies je geändert werden sollte.

Osmotischer Druck und Hydrodiffusion. Es wurde bereits oben darauf hingewiesen (S. 133), dass schon die bekannte Erscheinung, wonach in einer sich selbst überlassenen Lösung der gelöste Stoff von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration wandert, zu der Konsequenz führt, dass bei einer Verdünnung einer Lösung äussere Arbeit gewonnen werden kann. Der osmotische Druck, welchen wir als rechnerisch bequem zu handhabendes Hilfsmittel kennen gelernt haben, um diese Arbeit zahlenmässig auszudrücken, muss umgekehrt auch massgebend für obige Erscheinung sein, welche unter dem Namen der „Hydrodiffusion" oder kurzweg „Diffusion" allgemein bekannt ist und in vielen Vorgängen der unbelebten Natur wie besonders des tierischen und pflanzlichen Organismus eine hervorragende Rolle spielt.

Dieselbe ist in ihrer Allgemeinheit von Parrot (1815) entdeckt, von Graham[1]) aber erst zum Gegenstande gründlicher Untersuchungen gemacht worden, welche sich vorwiegend auf wässerige Lösungen bezogen; es ergab sich, dass das Diffussionsvermögen mit der Natur des gelösten Stoffes variiert und in allen Fällen mit zunehmender Temperatur stark anwächst. Spätere Untersuchungen lehrten, dass sich für den Vorgang der Diffusion ein einfaches Grundgesetz aufstellen lässt, welches zu dem von Fourier für die Leitung der Wärme aufgestellten in völliger Analogie steht; es sagt aus, dass die treibende Kraft, welche den gelösten Stoff von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration hinführt, und somit auch die Geschwindigkeit, in welcher der gelöste Stoff im Lösungsmittel wandert, dem Konzentrationsgefälle proportional ist; es ist dies Grundgesetz, welches eine völlige mathematische Beschreibung des Diffusionsvorganges ermöglicht, zuerst wohl von Berthollet[2]) vermutet, dann aber unabhängig später von Fick[3]) von neuem aufgestellt und einer eingehenden theoretischen wie experimentellen Prüfung unterzogen worden. Im Sinne obigen Gesetzes

[1]) Lieb. Ann. **77.** 56 und 129 (1851); **80.** 197 (1851).
[2]) Essai de statique chimique. Paris 1803. I. T. 4. Kap.
[3]) Pogg. Ann. **94.** 59 (1855).

ist die Salzmenge dS, welche in der Zeit dz durch den Querschnitt q eines Diffusionszylinders wandert, wenn an der Stelle x desselben im ganzen Querschnitt die Konzentration c, an der Stelle $x + dx$ aber $c + dc$ beträgt

$$dS = - Dq \frac{dc}{dx} dz;$$

D bedeutet eine dem gelösten Stoffe eigentümliche Konstante, den sogenannten „Diffusionskoeffizienten". Ueber die Natur der treibenden Kräfte sagt das Ficksche Gesetz nichts aus; es ist lediglich formaler Natur. Uebrigens hat die spätere eingehendere Prüfung desselben zu dem Resultate geführt, dass es nur annähernde Gültigkeit insofern beanspruchen darf, als der Diffusionskoeffizient im allgemeinen bei höheren Konzentrationen sich mehr oder minder ändert.

Die Theorie der Diffusionserscheinungen auf Grund der modernen Lösungstheorie hat Verfasser[1]) zu entwickeln gesucht. Betrachten wir z. B. die Diffusion des Rohrzuckers in Wasser; schichten wir eine Lösung von reinem Wasser über eine Lösung von Rohrzucker, so beginnt alsbald der gelöste Zucker von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration zu wandern und dieser Vorgang erreicht erst dann sein Ende, wenn die Konzentrationsunterschiede völlig ausgeglichen sind. Es kommt hierbei offenbar die gleiche Expansivkraft des gelösten Stoffes zur Wirkung, welche wir als osmotischen Druck kennen gelernt haben, und der Vorgang ist seinem Wesen nach vollkommen dem Ausgleiche der Dichtigkeitsänderungen ähnlich, welche durch irgend eine Ursache in Gasen erzeugt sind, und zwar sind die wirkenden Kräfte unter entsprechenden Umständen auch von gleicher Grösse. Trotzdem stellt sich in einem Gase Gleichheit der Dichte sehr schnell her, während der gelöste Stoff nur äusserst langsam und träge sich verschiebt; der Grund hievon ist darin zu suchen, dass der Bewegung der Gasmoleküle sich äusserst geringe, derjenigen der in Lösung befindlichen Moleküle enorm grosse Reibungswiderstände entgegenstellen.

Die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes ergibt sich daraus, dass die treibenden Kräfte, die von Druckunterschieden herrühren, dem Konzentrationsgefälle proportional sind. Da wir aus den Gesetzen des osmotischen Druckes aber ausserdem die absolute Grösse der treibenden Kräfte berechnen und die Diffusionsgeschwindigkeit direkt messen können, so wird es möglich, die Reibungswiderstände, welche die gelösten Stoffe bei ihrer Bewegung im Lösungsmittel erfahren, im absoluten Maasse zu berechnen. Bei Durchführung der entsprechenden Rechnung (vgl. darüber Buch II Kap. 7) gelangt man für den Reibungswiderstand K zu der Formel

$$K = \frac{1{,}99}{D} \times 10^{9}_{0} (1 + 0{,}00367\ t),$$

worin D den bei der Temperatur t gemessenen Diffusionskoeffizienten

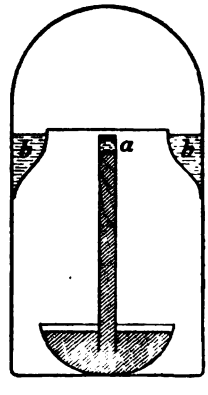
[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2. 613 (1888).

bedeutet. Für Rohrzucker berechnet sich z. B. K bei 9°, woselbst $D = 0{,}312$, zu $6{,}7 \times 10^9$ kg Gewicht, d. h. um eine g-Molekel Rohrzucker (= 342 g) mit der Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde im Lösungsmittel (Wasser) zu verschieben, bedarf es dieses enormen Zuges, dessen Grösse in der Kleinheit der Molekeln und der dadurch bedingten grossen Reibungsfläche ihren Grund findet.

Osmose durch isotherme Destillation. Auf einen sehr interessanten, bereits von Magnus (1827) angegebenen osmotischen Versuch hat neuerdings Askenasy[1]) die Aufmerksamkeit gelenkt, der ihn in folgender Form ausführte. Man schliesst eine Glasröhre von etwa 1 m Länge an dem einen Ende, das sich in einen Trichter erweitert, durch eine Gipsschicht ab, füllt die ganze Röhre mit Wasser und stellt sie, den durch die Gipskappe geschlossenen Trichter nach oben, in eine mit Quecksilber gefüllte Schale. Das zum Versuch benutzte Wasser wird passend mit Gips gesättigt, um eine Auflösung der Gipsschicht zu vermeiden. Das Wasser, welches in derselben sich befindet, dampft allmählich von aussen ab, ein Vorgang, der durch Vorbeileiten von trockener Luft noch beschleunigt werden kann. In dem Maasse nun, wie die Verdampfung stattfindet, steigt das Quecksilber in der Röhre nach und erreicht Höhen, die beträchtlich die gleichzeitige Barometerhöhe überschreiten.

So stieg bei einem der mitgeteilten Versuche das Quecksilber innerhalb 15 Stunden auf 89,3 cm bei einem äusseren Barometerdruck von 75,3 cm und erreichte mit dieser Höhe die abschliessende Gipsschicht, wodurch der Versuch endete. Der Durchmesser des Rohres betrug 3,3 mm, die Verdunstung fand in freier Luft statt. Meistens endeten die Versuche damit, dass sich nach Erreichung ähnlicher Höhen unter dem Gips eine Luftblase bildete, wobei dann die Gipskappe langsam austrocknete und das Quecksilber wieder allmählich sank.

Fig. 16.



Um einen Gleichgewichtszustand handelt es sich bei diesen Versuchen augenscheinlich nicht; wohl aber lässt sich derselbe durch eine einfache thermodynamische Betrachtung ermitteln. Offenbar wird die Verdampfung des Wassers so lange erfolgen, bis ihr durch den Zug der Quecksilbersäule ein Ende gemacht wird, und dieser Zug wird um so grösser sein müssen, je trockener die Luft über dem Gipstrichter ist.

Um wohldefinierte Verhältnisse zu erhalten, betrachten wir beigezeichnete Versuchsanordnung (Fig. 16). Bei a befinde sich eine dünne Schicht reinen Wassers, darunter Quecksilber, darüber eine dünne Wand, welcher die Eigenschaft zukommt, undurchlässig für das gasförmige, durchlässig für das

[1]) E. Askenasy, Beiträge zur Erklärung des Saftsteigens. Verhandl. des naturh. med. Vereins zu Heidelberg, Bd. V, 1896.

flüssige Wasser zu sein. Diese Eigenschaft besitzt die von Askenasy benutzte feuchte Gipskappe, durch deren Poren flüssiges Wasser verhältnismässig leicht hindurchfliessen kann, während sie gegen ziemlich beträchtliche Drucke luftdicht schliesst[1]). Oberhalb der Gipskappe herrsche der Dampfdruck p', der einer bei bb befindlichen Lösung entsprechen möge, während der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels p beträgt. Um das Gleichgewicht zu ermitteln, wenden wir den S. 29 entwickelten Satz an, dass bei konstant erhaltener Temperatur Variationen in der Nähe des Gleichgewichts reversibel erfolgen. Wenn dx Mol Wasser vom Trichter zur Lösung hinüberdestillieren, so verliert das System an Arbeitsfähigkeit (freier Energie) die Grösse $dx R T ln \frac{p}{p'}$; gleichzeitig wird aber Quecksilber um die Höhe H gehoben und die hiermit verbundene Aufspeicherung an freier (potentieller) Energie beträgt $H \frac{g M \sigma}{S} dx$, wenn g die Erdschwere, M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, S das spezifische Gewicht des Wassers, σ dasjenige des Quecksilbers, $\frac{M\sigma}{S} dx$ also das Gewicht der gehobenen Quecksilbermenge bedeuten. Damit diese Veränderung reversibel, d. h. mit keinem Verlust an Arbeitsfähigkeit des Systems verknüpft sei, müssen beide Arbeitsgrössen gleich sein, d. h. es wird

$$dx R T ln \frac{p}{p'} = H \frac{g M \sigma}{S} dx$$

oder es wird der Druck P der gehobenen Quecksilbersäule

$$P = H \sigma g = \frac{S}{M} R T ln \frac{p}{p'},$$

d. h. nach Gleichung (4) S. 141 einfach gleich dem osmotischen Druck der bei b befindlichen Lösung[2]).

Umgekehrt würden also messende Versuche über die, wie man sieht, sehr bedeutenden, durch isotherme Destillation verursachten Steighöhen ein Mittel sein, osmotische Druckwerte bezw. Dampfspannungserniedrigungen zu ermitteln.

Osmotischer Druck in Gemischen. Wenn auf ein Mol eines gelösten Stoffes ν Mole eines einheitlichen Lösungsmittels kommen, so gilt nach S. 151 der Satz:

$$\frac{1}{\nu} = ln \frac{p}{p'} \text{ oder } 1 = \nu ln \frac{p}{p'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin p den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p' denjenigen der Lösung bezeichnet.

Wenn ein Mol eines gelösten Stoffes in einem Gemisch verschie-

[1]) Dem gleichen Zwecke würde jede feste Wand dienen, die Wasser zu lösen im stande ist.

[2]) Eine elementare, der S. 139 u. 140 durchgeführten analoge Ableitung der Gleichgewichtsbedingung findet sich bei Reinganum, Wied. Ann. 59. 764 (1896).

dener Lösungsmittel sich befindet, so lässt sich unter der von vornherein sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dass der von der Natur des Lösungsmittels ja unabhängige osmotische Druck einer (in normalem Molekularzustande befindlichen) Substanz auch in Lösungsmittelgemischen die durch die Gasgesetze gegebene Grösse beibehält, thermodynamisch sehr einfach die Formel entwickeln

$$1 = \nu_1 \, ln \frac{p_1}{p_1'} + \nu_2 \, ln \frac{p_2}{p_2'} + \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

worin ν_1, ν_2 . . . die Molen der verschiedenen Lösungsmittel sind, die auf 1 Mol der gelösten Substanz kommen, p_1, p_2 . . . ihre Dampfdrucke vor, p_1', p_2' . . . nach dem Zusatz der gelösten Substanz [1]). Formel (2), die offenbar eine Verallgemeinerung der Raoult-van't Hoffschen Formel (1) bildet, wurde durch Versuche von Roloff [2]) gut bestätigt, woraus zu schliessen ist, dass in der Tat auch in Lösungsmittelgemischen der osmotische Druck dem Gasdruck gleich ist.

Interessant ist, dass, wie Roloff konstatierte, von den Summanden in Gleichung (2) einige negativ werden können. In dem Falle nämlich, dass in einem Gemisch von Wasser und Essigsäure Chlorkalium gelöst wird, beobachtet man eine Erhöhung der Dampfspannung der Essigsäure, woraus, da $p_2' > p_2$, für den zweiten Summanden ein negativer Wert folgt.

Gültigkeitsbereich der Gesetze der Lösungen. Es entsteht nunmehr die Frage, ob die Gesetze des osmotischen Druckes, die wir teils auf Grund direkt erhaltener, teils thermodynamisch erweiterter Erfahrungen erschlossen haben, genaue und ausnahmslose Gültigkeit besitzen. Obwohl die direkten wie die indirekten Messungen des osmotischen Druckes im Punkte der Genauigkeit noch weiterer Ausbildung bedürfen, so lässt sich so viel doch schon mit ziemlicher Sicherheit ersehen, dass jene Gesetze nur annähernde Gültigkeit besitzen und dass sie bei wachsender Konzentration des gelösten Stoffes an Genauigkeit immer mehr einbüssen. Die Analogie zu den Gasgesetzen bleibt also auch in diesem Punkte bestehen, und es ist bemerkenswert, dass nach den bisherigen Erfahrungen der osmotische Druck konzentrierter Lösungen gerade wie der Druck stark komprimierter Gase fast immer schneller zunimmt, als es dem Boyle-Mariotteschen Gesetze entsprechen würde.

Es ist jedoch zu beachten, dass die Betrachtungen dieses Kapitels bisher ausnahmslos sehr verdünnte Lösungen voraussetzten; wir wollen nunmehr die Aufgabe behandeln, den osmotischen Druck konzentrierter Lösungen zu berechnen.

Osmotischer Druck bei hohen Konzentrationen. Die Werte des osmotischen Druckes sind bereits bei mässigen Konzentrationen sehr beträchtlich; in einer Lösung z. B., die im Liter ein Mol eines ge-

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 11. 1 (1893).
[2]) Ebenda S. 17.

lösten Stoffes (z. B. 46 g Alkohol) enthält, beträgt er bei 0° 22,4 Atmosphären, wie wir durch unmittelbare Anwendung der Gasgesetze (S. 43) finden. Da kaum Aussicht vorhanden ist, eine für solche oder noch höhere Drucke hinreichend widerstandsfähige halbdurchlässige Wand zu finden, so sind wir lediglich auf die indirekte Messung des osmotischen Drucks konzentrierter Lösungen angewiesen.

Die Berechnung dieser Grösse liefert uns den Arbeitsaufwand, dessen wir behufs Trennung der beiden Komponenten des Gemisches, wie wir eine konzentrierte Lösung ja auch bezeichnen können, benötigen, eine Aufgabe, die wir S. 115 bereits allgemein betrachtet haben. Die im nachfolgenden auszuführenden Rechnungen sind also wesentlich eine spezielle Anwendung der dort entwickelten Prinzipien, jedoch mit Berücksichtigung der Erfahrungen, die wir bei der Betrachtung einer besonderen Art von Gemischen, nämlich den verdünnten Lösungen, gemacht haben.

Aus der Betrachtung der isothermen Destillation fanden wir für den osmotischen Druck S. 141 Gleichung (4)

$$P = \frac{S}{M_0} RT ln \frac{p}{p'}$$

oder

$$P \frac{M_0}{S} = RT ln \frac{p}{p'};$$

in letzterer Gleichung steht links die osmotische, rechts die bei isothermer Destillation aufzuwendende Arbeit; die Gleichheit beider Grössen bleibt nach dem zweiten Hauptsatz Gleichung (c) S. 20 in allen Fällen bestehen.

Nun ist der Ausdruck der bei der isothermen Destillation zu leistenden Arbeit auch für beliebig konzentrierte Gemische anwendbar (S. 115), wenn nur für den Dampf des Lösungsmittels die Gasgesetze gelten und die Differenz der spezifischen Volumina von Lösungsmittel und Lösung gegen dasjenige des gesättigten Dampfes zu vernachlässigen ist. Von diesen beiden Bedingungen wird letztere wohl immer zutreffen und, wenn erstere nicht erfüllt ist, so lässt sich dem leicht Rechnung tragen, wenn man nur die Zustandsgleichung des Dampfes kennt.

Die osmotische Arbeit anderseits ist auch bei beliebig konzentrierten Lösungen gleich dem osmotischen Druck mal dem Volum, um welches der Stempel gesenkt werden muss, damit ein Mol des Lösungsmittels herausgepresst wird; aber es braucht dies Volum nicht notwendig, wie es bei verdünnten Lösungen der Fall ist, dem Volumen des herausgepressten Lösungsmittels genau gleich zu sein. Diese Bedingung ist offenbar nur dann erfüllt, wenn bei Zusatz einer kleinen Menge reinen Lösungsmittels zur Lösung das Volum der letzteren um dasjenige der zugesetzten Menge Lösungsmittel ansteigt, d. h. bei dieser Vermischung weder Kontraktion noch Dilatation stattfindet. Doch

dürfte diese Voraussetzung auch bei starken Konzentrationen fast immer zulässig sein.

Fügen wir z. B. zu 100 g einer 50prozentigen wässerigen Zuckerlösung 2 g reines Wasser, so erhalten wir eine $\frac{50}{1{,}02} = 49{,}02$prozentige Lösung; das spezifische Gewicht der ersten beträgt bei 17,5° 1,2320 S, des zweiten 1,2275 S, wenn S dasjenige des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur bezeichnet. Die Volumzunahme beträgt

$$\frac{100+2}{1{,}2275\,S} - \frac{100}{1{,}2329\,S} = \frac{1{,}987}{S},$$

während sie $\frac{2}{S}$ betragen sollte, wenn keine Kontraktion stattfände. Die Berechnung einer Anzahl ähnlicher Beispiele zeigt, dass die Anwendung der Gleichung (3) S. 141

$$dv = \frac{M_0}{S}\,dx$$

selbst bei 20—30prozentigen Lösungen meistens weniger als 1 Prozent Fehler mit sich bringt. — Auch die Berücksichtigung des Umstandes, dass es sich strenggenommen um die Vermischung einer komprimierten (weil innerhalb der osmotischen Zelle befindlichen) Lösung und nicht komprimierten Lösungsmittels handelt, kann hieran nur wenig ändern, weil die Kompressibilität von Flüssigkeiten immerhin sehr geringfügig ist. Uebrigens soll im folgenden, um unnötige Komplikationen zu vermeiden, die sachlich unbedenkliche Voraussetzung eingeführt werden, dass die Lösung inkompressibel sei.

Bezeichnen wir die somit auch für beliebig konzentrierte Lösungen definierte osmotische Arbeit mit Π, so haben wir

$$\Pi = P\frac{M}{S}(1+\varepsilon) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

worin ε die relative Volumzunahme beim Vermischen von 1 Mol Lösungsmittel mit einer grossen Menge (unter dem Druck P befindlicher) Lösung, also eine meistens zu vernachlässigende Grösse bedeutet: ferner ist

$$\Pi = RT\ln\frac{p}{p'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

mit den oben erwähnten, ziemlich belanglosen Einschränkungen.

Der zweite Hauptsatz, Gleichung (e) S. 25, liefert

$$\Pi - q = T\frac{d\Pi}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

worin q die Wärmeentwicklung beim Hinzufügen von 1 Mol Lösungsmittel zu einer grossen Menge der betrachteten Lösung bedeutet. Aus (2) und (3) folgt die schon S. 118 erhaltene Relation

$$q = -RT^2\frac{\partial \ln\frac{p}{p'}}{\partial T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

wo auch die Bedeutung von

$$q = \frac{\partial Q(x)}{\partial x}$$

näher besprochen ist. Wenn $q = 0$, ist $ln \frac{p}{p'}$ von T unabhängig, Π also nach (2) auch bei konzentrierten Lösungen der absoluten Temperatur proportional.

Auch die genauere Berechnung der osmotischen Arbeit aus der Gefrierpunktserniedrigung konzentrierter Lösungen bietet keine besonderen Schwierigkeiten.

Behufs strengerer Integration der Gleichungen (8) S. 144 setzen wir, wie S. 65,

$$\lambda = \lambda_0 - (C_1 - C_p)\, T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

und entsprechend für die Sublimationswärme σ

$$\sigma = \sigma_0 - (C_2 - C_p)\, T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

worin C_1 und C_2 die Molekularwärme des flüssigen und des festen Lösungsmittels bedeuten. Die Integrale werden (vgl. S. 65)

$$ln\, p = -\frac{\lambda_0}{R\,T} - \frac{C_1 - C_p}{R}\, ln\, T + \mathfrak{C}_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

$$ln\, p' = -\frac{\sigma_0}{R\,T} - \frac{C_2 - C_p}{R}\, ln\, T + \mathfrak{C}_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten $\mathfrak{C}_1$ und $\mathfrak{C}_2$ beachten wir wieder, wie S. 145, dass bei T_0

$$p' = p = p_0,$$

und somit

$$ln\, p_0 = -\frac{\lambda_0}{R\,T_0} - \frac{C_1 - C_p}{R}\, ln\, T_0 + \mathfrak{C}_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$$ln\, p_0 = -\frac{\sigma_0}{R\,T_0} - \frac{C_2 - C_p}{R}\, ln\, T_0 + \mathfrak{C}_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

(7) — (8) — (9) + (10) liefert

$$ln \frac{p}{p'} = \frac{\sigma_0 - \lambda_0}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right] + \frac{C_1 - C_2}{R}\, ln \frac{T_0}{T} \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Setzen wir, wie S. 142, $t = T_0 - T$ und entwickeln

$$ln \frac{T_0}{T} = ln \left(1 + \frac{t}{T}\right) = \frac{t}{T} - \frac{t^2}{2\,T^2} + \frac{t^3}{3\,T^3}$$

in einer Reihe, die wir mit dem dritten Gliede abbrechen, so nimmt (11) die Form an

$$ln \frac{p}{p'} = \frac{t}{R} \left[\frac{\sigma_0 - \lambda_0 + (C_1 - C_2)\, T_0}{T_0\, T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^3}\right]. \quad (12)$$

Nun ist aber

$$\sigma_0 - \lambda_0 + (C_1 - C_2)\, T_0 = \rho,$$

worin ρ die Differenz von molekularer Sublimationswärme und Verdampfungswärme bei T_0, also nach S. 74 die Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur des Lösungsmittels bedeutet; somit wird (12)

$$ln \frac{p}{p'} = \frac{t}{R} \left[\frac{\rho}{T_0\, T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^3}\right] \quad . \quad . \quad (13)$$

und die osmotische Arbeit bei der Temperatur T des Gefrierpunktes der Lösung

$$\Pi = R\,T\, ln \frac{p}{p'} = t \left[\frac{\rho}{T_0} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^2}\right] . \quad . \quad (14)$$

Wünschen wir die osmotischen Arbeiten, die wir nach (14) für die mit den Konzentrationen wechselnden Gefriertemperaturen erhalten, sämtlich auf die gleiche Temperatur, etwa den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels T_0, zu beziehen, so können wir dies leicht mit Hilfe der Gleichung (4) ausführen, deren Integral

$$ln \frac{p}{p'} = \frac{q}{R\,T} + \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

liefert; denn da es sich nur um eine Korrektion handelt, so können wir q mit hinreichender Genauigkeit als konstant ansehen. Für T_0 wird (15)

$$\left(ln \frac{p}{p'}\right)_{T_0} = \frac{q}{R T_0} + \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

(13) − (15) + (16) gibt

$$\left(ln \frac{p}{p'}\right)_{T_0} = \frac{t}{R}\left[\frac{\rho - q}{T_0 T} - \frac{C_1 - C_2}{2}\frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3}\frac{t^2}{T^3}\right]$$

und die osmotische Arbeit für die Temperatur T_0 folgt

$$\Pi_0 = R T_0 \left(ln \frac{p}{p'}\right)_{T_0} = t\left[\frac{\rho - q}{T} - \frac{C_1 - C_2}{2} T_0 \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} T_0 \frac{t^2}{T^3}\right]. \quad (17)$$

Diese Formel erhielt Dieterici (Wied. Ann. **52.** 263, 1894), der ebendaselbst an einer Anzahl Beispiele nachwies, dass die nach Gleichung (2) und (17) berechneten osmotischen Arbeiten sehr gut miteinander stimmen; zur gleichen Formel gelangte auch unabhängig Th. Ewan (Zeitschr. physik. Chem. **14.** 409, 1894), der ausserdem noch bei der Integration von Gleichung (4) die Veränderlichkeit von q mit der Temperatur berücksichtigte und so zu einem in praxi allerdings wohl fast stets belanglosen Korrektionsgliede gelangte, das die spezifischen Wärmen von Lösungsmittel und Lösung enthält. Wir wollen uns von der Brauchbarkeit der Gleichung (17) an dem Beispiel einiger Chlorkaliumlösungen überzeugen, deren Dampfspannungen (Dieterici, Wied. Ann. **42.** 513, 1891, **50.** 47, 1893) und deren Gefrierpunkte (Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **18.** 572, 1895) sehr genau gemessen worden sind. Es bedeuten in der folgenden Tabelle m die Anzahl g auf 100 g Lösungsmittel; ferner t die Gefrierpunktserniedrigungen, q die Verdünnungswärme, p' die Dampfspannungen der Lösungen bei 0°; p, die Dampfspannung des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur, beträgt 4,620 mm.

m	t	g	p'	Π_0 ber.$_1$	Π_0 ber.$_2$
0	0	0	4,620	—	—
3,72	1,667	−1,63	4,546	8,80	8,75
7,45	3,284	−5,96	4,472	17,55	17,67
14,90	6,53	−19,5	4,326	35,18	35,71
22,35	9,69	−34,3	4,190	52,64	53,12

Unter ber.$_1$ sind in der vorletzten Kolumne die nach Gleichung (17) berechneten Werte angeführt, wobei gesetzt ist

$$T_0 = 273, \quad \rho = 18 \,.\, 80{,}3 = 1445, \quad C_2 - C_1 = 18 \,.\, 0{,}475 = 8{,}55;$$

unter ber.$_2$ befinden sich die nach Gleichung (2) berechneten Werte, wobei R nach S. 52 zu 1,991 angenommen ist. Wir erhalten so beide Male die osmotischen Arbeiten in gewöhnlichen Kalorien ausgedrückt; die Uebereinstimmung ist sehr befriedigend und sie würde noch besser werden, wenn man für die Schmelzwärme des Wassers, die leider noch ziemlich unsicher ist, einen etwas höheren Wert (etwa 80,9 anstatt 80,3, vgl. auch S. 154) annähme.

Dampfspannungen konzentrierter Lösungen. Die thermodynamische Behandlung konzentrierter wässeriger Lösungen wird, worauf Dolezalek[1]) kürzlich hinwies, überaus einfach, wenn man eine Regelmässigkeit berücksichtigt, die ziemlich allgemein zuzutreffen scheint, dass nämlich der Logarithmus der Dampfspannung p konzentrierter

[1]) Verhandl. d. Deutsch. physik. Ges. **5.** 4 (1903).

Lösungen annähernd gradlinig mit der Zahl x der Salzmole abnimmt, die auf ein Mol Wasser kommen; es wird also

$$-\frac{d\ln p}{dx} = a \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

worin a eine für den gelösten Stoff charakteristische Konstante bedeutet.

Nun war (S. 119)

$$\frac{d\ln p}{dx} + x\,\frac{d\ln P}{dx} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

worin p den Dampfdruck des Wassers und P denjenigen des gelösten Stoffes bezeichnen möge. Mit Berücksichtigung von (1) wird

$$x\,\frac{d\ln P}{dx} = a$$

oder integriert

$$\ln P = a\ln x + \text{konst.}$$

In der Tat lässt sich die Dampfspannung des Chlorwasserstoffs über konzentrierten Salzsäurelösungen über ein weites Intervall ziemlich gut nach der Formel

$$\overset{10}{\log} P = 7{,}9\,\overset{10}{\log} x + 6{,}6421$$

berechnen, wie folgende Tabelle zeigt:

	P	
x	beob.	ber.
0,288	277	230
0,257	112	95
0,226	31,5	34
0,198	11,2	12
0,173	4,1	4,1
0,146	0,96	1,1
0,122	0,52	0,6

Für die Arbeit, um 1 Mol des gelösten Stoffes aus einer Lösung I zur Lösung II zu transportieren, ergibt sich (vgl. S. 117)

$$A = RT\ln\frac{P_1}{P_2} = aRT\ln\frac{x_1}{x_2} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

für die Arbeit, um 1 Mol Wasser von I nach II zu transportieren, folgt aus (1)

$$A' = RT\ln\frac{p_1}{p_2} = aRT\,(x_2 - x_1) \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Gleichung (1) wird allerdings wohl nur annähernd erfüllt sein. Die Einfachheit der Formeln (3) und (4) ist sehr bemerkenswert, indem sie nur einen dem gelösten Stoffe eigentümlichen Koeffizienten enthalten. Dolezalek gibt für denselben folgende Tabelle:

	a		a		a
H_2SO_4 . . .	8,4	KJ	2,5	$NaNO_3$ . .	1,6
HCl . . .	7,9	KBr . . .	1,8	LiBr . . .	5,8
H_3PO_4 . . .	3,0	KCl	1,8	LiCl . . .	4,6
NaOH . . .	7,4	KNO_3 . . .	1,2	NH_4Br . .	2,1
KOH . . .	3,9	NaJ	4,1	NH_4Cl . . .	1,7
K_2CO_3 . . .	7,1	NaBr . . .	3,5	$ZnCl_2$ . . .	8,4
KF	4,8	NaCl . . .	2,8	$C_3H_8O_3$ . .	1,01

Ideale konzentrierte Lösungen. Es liegt nahe, die Werte der Aenderung der gesamten Energie mit denen der freien Energie, oder, mit anderen Worten, die Wärmeentwicklung mit der osmotischen Arbeit konzentrierter Lösungen zu vergleichen.

Transportieren wir ein Mol Wasser aus einer Lösung I zu einer Lösung II, so beträgt die Wärmeentwicklung

$$\left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n=n_2} - \left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n=n_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wenn in I n_1, in II n_2 Mol Wasser auf ein Mol des gelösten Stoffes kommen.

Die osmotische Arbeit beträgt nach Gleichung (2) S. 165

$$\Pi = RTln\frac{p_1}{p_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wenn p_1 und p_2 die Dampfdrucke beider Lösungen bedeuten.

Der Vergleich lehrt, dass es konzentrierte Lösungen gibt, bei denen beide Grössen von einander sehr wenig verschieden sind, und da wir sofort sehen werden, dass solche Lösungen in vieler Hinsicht ein auffallend einfaches Verhalten zeigen, so kann man sie passend als „ideale konzentrierte Lösungen" bezeichnen[1]).

Beispielsweise betrachten wir als Lösung I und II Schwefelsäuregemische, die auf 1 Mol H_2SO_4 29,2, bezw. 4,76 Mole H_2O enthalten. Für diese beiden Lösungen berechnet sich mit Hilfe der Gleichung S. 115

$$Q(n) = \frac{17860\,n}{n+1{,}8}, \quad \frac{\partial Q(n)}{\partial n} = \frac{32150}{(n+1{,}8)^2}$$

für den Ausdruck (1)

$$747{,}0 - 33{,}5 = 713{,}5 \text{ cal.},$$

während sich aus (2) für

$$\Pi = 1{,}991\,.\,273\,ln\frac{4{,}284}{1{,}206} = 690{,}5 \text{ cal.}$$

ergibt, indem man nach Dieterici[2]) $p_1 = 4{,}284$, $p_2 = 1{,}206$ mm bei 0^0 (T = 273) setzt; beide Werte sind wohl innerhalb der Beobachtungsfehler identisch.

[1]) W. Nernst, Wied. Ann. **53.** 57 (1894).
[2]) Wied. Ann. **50.** 47 (1893).

In folgender Tabelle ist die gleiche Rechnung für eine Anzahl Schwefelsäurelösungen durchgeführt.

n	p	$1252 \log \frac{p_1}{p_2}$	$\frac{\partial Q(n)}{\partial n}$	$\left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n=n_2} - \left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n=n_1}$
∞	4,620		0	
		10,1		3,96
91,6	4,535		3,96	
		31,0		29,5
29,2	4,284		33,48	
		85,2		85,1
14,66	3,664		118,6	
		117,6		116,9
9,93	2,952		235,5	
		307,1		308,5
5,89	1,679		544,0	
		180,6		202,0
4,76	1,206		746,0	
		1084,0		982,0
2,51	0,164		1728,0	

In der dritten Kolumne befindet sich die osmotische Arbeit, in der letzten die entsprechende Wärmeentwicklung, beide Grössen bezogen auf die beiden Lösungen, zwischen denen sie verzeichnet sind. Der Vergleich dieser beiden Kolumnen lehrt, dass wir uns bereits mit der Lösung $n = 91{,}6$ im Bereiche idealer konzentrierter Lösungen befinden; die Uebereinstimmung der Zahlen im Intervall von 91,6 bis 2,51 ist sehr auffällig, die Abweichungen sind so regellos, dass sie möglicherweise grossenteils auf Beobachtungsfehlern beruhen[1]).

Aehnlich also wie bei idealen verdünnten Lösungen mit Hilfe des osmotischen Druckes sich die Erscheinungen der Dampfspannungserniedrigung und demgemäss auch diejenigen der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung berechnen lassen, so ist dasselbe für die idealen konzentrierten Lösungen mit Hilfe der Verdünnungswärme ermöglicht. In beiden idealen Grenzfällen liegen die Verhältnisse deshalb so einfach, weil bei der Vermischung idealer verdünnter Lösungen in der Fundamentalformel (e) S. 25

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

U neben A zu vernachlässigen, bei der Vermischung idealer konzentrierter Lösungen hingegen A und U gleichzusetzen sind (vgl. auch S. 37).

Da nun offenbar die beiden identischen Beziehungen

$$\frac{dA}{dT} = 0 \text{ und } A = U$$

[1]) Die neuen Zahlen von Dieterici stimmen erheblich besser, als die älteren Spannkraftmessungen Regnaults, die ich in meiner oben erwähnten Arbeit zur Berechnung benutzte.

nicht nur für einen singulären Punkt, sondern über ein längeres Temperaturintervall Giltigkeit haben, so muss auch

$$\frac{dU}{dT} = 0$$

sein, d. h. die Verdünnungswärme idealer konzentrierter Lösungen ist von der Temperatur unabhängig.

So findet man zum Beispiel, dass bei der Vermischung

$$H_2SO_4 . 4H_2O + 5H_2O = H_2SO_4 . 9H_2O$$

2559 cal. entwickelt werden; die Wärmekapazitäten vor der Vermischung betragen nach Thomsen

$H_2SO_4 + 4H_2O$	92,7 cal.
$5H_2O$	90 „
Summe	182,7 cal.

und nach der Vermischung

$H_2SO_4 . 9H_2O$	182,0 cal.

Die Differenz beider Werte (0,7 cal.) ist nach S. 9 die Aenderung der Verdünnungswärme mit der Temperatur, d. h. es ändert sich die Wärmeentwicklung von 2550 cal. bei obiger Vermischung nur um 0,7, d. h. ca. 0,3 Promille pro Grad.

Nach den bisherigen, allerdings noch sehr wenig zahlreichen Erfahrungen scheinen die Lösungen mit beträchtlicher Verdünnungswärme das Verhalten idealer konzentrierter Lösungen zu besitzen. — Ganz analoge Rechnungen, wie wir sie oben für die isotherme Destillation der einen Komponente (H_2O) durchgeführt haben, lassen sich natürlich auch für die zweite (H_2SO_4) anstellen.

Je grösser die Verdünnungswärme ist, um so stärker wird nach Obigem der Dampfdruck des Wassers mit der Konzentration abnehmen; in der Tat fällt in der Tabelle S. 169 auf, dass die Stoffe mit grossen Werten von a durch grosse Verdünnungswärme ausgezeichnet sind.

Feste Lösungen. Bereits S. 120 haben wir gesehen, dass im festen Aggregatzustande befindliche Gemische, die kein blosses mechanisches Gemenge bilden, sondern durch gegenseitige molekulare Durchdringung der Komponenten entstanden sind, den flüssigen in vieler Hinsicht vergleichbar sind. Es drängt sich die Vermutung auf, dass das Verhalten fester, ähnlich wie das flüssiger Gemische besonders einfach in dem Falle sein wird, wo von seinen Komponenten eine im grossen Ueberschusse vorhanden ist, wo wir also eine „verdünnte feste Lösung“ vor uns haben.

Die Erfahrung scheint diese Erwartungen zu erfüllen; wenigtens hat van't Hoff[1]) nachzuweisen gesucht, dass man von einem osmotischen Drucke in fester Lösung befindlicher Substanzen sprechen darf, welcher dem der flüssigen Lösung analog ist und sogar den gleichen Gesetzen gehorcht.

Eine Aussicht freilich auf eine direkte Messung mittels halbdurchlässiger Wände bietet sich nicht, weil ihre Realisierbarkeit für

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 5. 322 (1890).

ein starres System so gut wie unmöglich sein dürfte; wohl aber ist zu hoffen, auf indirekten Wegen zu einer Messung jener merkwürdigen Druckgrössen zu gelangen. Schon die Fähigkeit gewisser in festen Systemen gelöster Stoffe, sich durch Diffusion zu verbreiten, spricht deutlich für eine ihnen innewohnende Expansivkraft, die als eine dem osmotischen Drucke vergleichbare anzusehen ist.

Auf das Diffusionsvermögen fester Körper lassen nämlich mehrere Tatsachen schliessen; in Platin oder Palladium gelöster Wasserstoff verbreitet sich allmählich durch das ganze Metall, wie schon längere Zeit bekannt ist; einen sehr deutlichen Fall beobachteten Bellati und Lussanna[1]), die in mannigfach abgeänderter Versuchsanordnung zum gleichen Resultat gelangten, dass naszierender Wasserstoff Eisen bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismässig leicht zu durchdringen im stande sei. Ein Barometer wurde z. B. oben durch eine aufgesetzte Eisenplatte verschlossen und durch Aufkitten eines Glasringes ein Voltameter hergestellt, dessen Boden und gleichzeitig Kathode die Eisenplatte bildete; alsbald fiel das Quecksilber im Barometer, indem der auf der oberen Seite der Eisenplatte elektrolytisch entwickelte Wasserstoff in die Barometerleere diffundierte. Es dringt Kohlenstoff in heisses Eisen ein und vermag Porzellantiegel zu durchwandern; ferner beobachtete Roberts Austen[2]), dass Gold bei 251°, also 75° unter dem Schmelzpunkt des Bleies, deutlich in letzteres Metall diffundierte und dass auch bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Jahre eine nachweisbare Diffusion erfolgte. Nach Versuchen von Spring (1886) wirkt festes Baryumsulfat und Natriumkarbonat bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes aufeinander ein, was ohne gegenseitige molekulare Durchdringung kaum möglich erscheint.

Auch spricht die Beobachtung, dass viele feste Stoffe elektrolytisch leiten, für die Möglichkeit der Diffusion fester Stoffe, weil, wie wir später sehen werden, Ionentransport und Diffusionsvermögen im engsten Zusammenhange stehen. Es ist jedoch zu bemerken, dass in anderen Fällen auch nicht die geringsten Anzeichen von Diffusion im festen Aggregatzustande auftreten. So kennt man in der Petrographie das Auftreten scharf abgegrenzter Partien in einem homogenen Kristall, die eine andere Färbung zeigen als die unmittelbar benachbarten Teile; in Jahrtausenden hat hier also kein irgendwie merklicher Ausgleich durch Diffusion stattgefunden, obwohl der färbende Bestandteil offenbar als in fester Lösung befindlich angesehen werden muss. Nimmt man hier die Existenz eines osmotischen Druckes an, so müssten die gelösten Moleküle bei ihrer Verschiebung im Lösungsmittel ganz ungeheure Reibungswiderstände erfahren.

Wenn man eine flüssige Lösung zum Gefrieren bringt, so scheidet sich bekanntlich in der Regel das Lösungsmittel in reinem

---

[1]) Atti R. Ist. Veneto (7) **1.** 1173 (1890); referiert Zeitschr. physik. Chem. **7.** 229 (1891).

[2]) Proc. Royal Soc. London **67.** 101 (1900).

Zustande aus; für diesen Fall gelten die Raoult-van't Hoffschen Formeln. In einigen Fällen beobachtet man aber erheblich kleinere Gefrierpunktserniedrigungen, als sich aus dem Molekulargehalt an gelöster Substanz nach den erwähnten Formeln berechnet; in der Regel erklärt sich dies aus einer Polymerisation (z. B. Bildung von Doppelmolekülen) der gelösten Substanz. Aber es gibt Fälle, in denen eine solche Erklärung höchst unwahrscheinlich oder gar unzulässig ist, und hier hat sich im Sinne der von van't Hoff (l. c.) zuerst geäusserten Vermutung herausgestellt, dass nicht das reine Lösungsmittel, sondern ein Gemisch von festem Lösungsmittel und gelöster Substanz auskristallisiert.

Dass unter solchen Umständen eine zu kleine Gefrierpunktserniedrigung resultieren muss, ist leicht einzusehen. Nach den Betrachtungen von S. 124 muss der Gefrierpunkt jedes Gemisches bei immer weiter fortgesetztem Ausfrieren sinken, und nur wenn der ausgefrorene Bestandteil die gleiche Zusammensetzung besitzt als der zurückbleibende flüssige, erstarrt die ganze Flüssigkeit bei konstant bleibender Temperatur. Enthält also das ausgefrorene Gemisch mehr an gelöster Snbstanz als die zurückbleibende Lösung, so wird letztere durch das Ausfrieren verdünnt, d. h. in diesem Falle muss der Gefrierpunkt mit zunehmender Konzentration an gelöster Substanz sogar ansteigen; enthält das ausgefrorene Gemisch weniger an gelöster Substanz als die zurückbleibende Lösung, so muss der Gefrierpunkt mit zunehmender Konzentration zwar sinken, jedoch offenbar weniger rasch, als wenn reines Lösungsmittel ausfriert, d. h. die Gefrierpunktserniedrigungen erscheinen verkleinert.

Wenden wir auf die ausgeschiedene feste Lösung nach van't Hoff die Gesetze des osmotischen Drucks an, so muss die Dampfspannung des festen Lösungsmittels durch Aufnahme gelöster Substanz verkleinert werden. Wird nun durch Zusatz gelöster Substanz die Dampfspannung des flüssigen und des festen Lösungsmittels gleich stark erniedrigt, so muss der Gefrierpunkt offenbar ungeändert bleiben, weil dieser Punkt ja eben durch die Gleichheit der Dampfspannung des Lösungsmittels in beiden Aggregatzuständen charakterisiert ist. Der Gefrierpunkt muss steigen, wenn die Dampfspannung des festen Lösungsmittels durch die Aufnahme gelöster Substanz stärker erniedrigt wird als diejenige des flüssigen Lösungsmittels, und sinken im entgegengesetzten Falle. — Leicht übersichtlich werden die hier obwaltenden Verhältnisse, wenn man sich in Fig. 15, S. 144 den Dampfdruck der festen Lösung einträgt, die eine unterhalb derjenigen des reinen festen Lösungsmittels und ihr parallel laufende Kurve darstellt.

Es hat sich, wie erwähnt, in der Tat herausgestellt, dass einige abnorm kleine Gefrierpunktserniedrigungen durch ein Mitauskristallisieren gelöster Substanz verursacht sind. So friert nach van Bijlert[1]) aus Lösungen von Thiophen in Benzol eine feste Lösung aus, deren Gehalt nach Beckmann[2]) ziemlich unabhängig von der Konzentration das 0,42fache desjenigen der flüssigen Lösung beträgt; es besteht also

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 8. 343 (1891).
[2]) Ibid. 22. 609 (1897).

für die Verteilung des Thiophens zwischen dem flüssigen und dem festen Lösungsmittel ein ziemlich konstantes Teilungsverhältnis. Bei Lösungen von Antimon in Zinn und von β-Naphthol in Naphthalin, in welchen Fällen sogar Zusatz des zu lösenden Stoffes den Gefrierpunkt erhöht, fand van Bijlert im Sinne der obigen Betrachtungen, dass die auskristallisierende feste Lösung einen grösseren Prozentgehalt der gelösten Substanz enthält, als die zurückbleibende flüssige. Ferner fanden Beckmann und Stock[1]), dass Jod, welches in Benzol abnorm niedrige Gefrierpunktserniedrigungen liefert, sich ebenfalls zwischen festem und flüssigem Lösungsmittel verteilt, und zwar, wie Thiophen, mit einem ziemlich konstanten Teilungsverhältnis. Sehr eingehende Untersuchungen über das Mitauskristallisieren gelöster Substanz verdankt man ferner Ferratini und Garelli[2]), die sich besonders mit zyklisch gebauten organischen Stoffen beschäftigten.

Behufs Messung des osmotischen Druckes P fester Lösungen wird es sich natürlich ebenso, wie bei den verdünnten flüssigen Lösungen, darum handeln, die Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff reversibel zu vollziehen. Beträgt dA die in minimo aufzuwendende Arbeit, die erforderlich ist, um das Volumen dv reinen Lösungsmittels der Lösung zu entziehen, so besteht die Beziehung

$$Pdv = dA.$$

Löst sich ein Gas in einem festen Stoffe proportional seinem Drucke, so ist ganz analog wie S. 156 zu schliessen, dass sein osmotischer Druck dem entsprechenden Gasdrucke gleich ist. Verteilt sich eine Substanz mit konstantem Teilungsverhältnis zwischen einem flüssigen und einem festen Lösungsmittel, so muss nach dem S. 157 Mitgeteilten der osmotische Druck bezogen auf gleiche räumliche Konzentrationen von gleicher Grösse sein; es ist also aus den oben erwähnten Messungen zu schliessen, dass dies für die Lösungen von Thiophen oder von Jod in festem und flüssigem Benzol zutrifft.

Eine Methode allgemeiner Anwendbarkeit, um die Trennung der Komponenten eines festen Gemisches auf umkehrbare Weise zu vollziehen, besitzen wir nach den Betrachtungen auf S. 130 in der Auflösung. Ferner können wir die S. 143 abgeleitete Formel (7) ohne weiteres auf die relative Erniedrigung der Löslichkeit übertragen, die ein fester Stoff durch Zusatz eines zweiten in ihm sich lösenden einem beliebigen Lösungsmittel gegenüber erfährt.

Das bisherige, wenn auch leider lückenhafte, Beobachtungsmaterial scheint darauf hinzudeuten, dass auch der osmotische Druck verdünnter fester Lösungen nach den Gasgesetzen berechenbar ist (vgl. auch Buch II, Kap. 3, Abschnitt „Molekulargewicht fester Stoffe").

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **17.** 107 (1895).

[2]) Ibid. **18.** 7 (1894), mitgeteilt von Ciamician; vgl. ferner Garelli, Gazz. chim. **23.** 354, **24.** 229 (1894).

Es ist zu vorstehendem jedoch zu bemerken, dass Küster (Zeitschr. physik. Chem. 17. 367, 1895) den, wie es scheint, wohlbegründeten Standpunkt vertritt, dass zwischen festen Lösungen und isomorphen Gemischen (S. 120) wohl zu unterscheiden sei. Nur in den ersteren wäre hiernach eine Diffusion der gelösten Substanzen möglich, während in den letzteren die Moleküle der beigemengten Substanz an dem Aufbau des Kristalls beteiligt und daher an feste Gleichgewichtslagen durch die Kräfte, welche die Orientierung der Kristallmoleküle bedingen, gebunden seien. — Ferner ist beachtenswert eine von Bodländer geäusserte Vermutung, wonach bei der Bildung fester Lösungen, wie z. B. bei der Ausscheidung von mit Jod versetzten Benzolkristallen, Adsorptionserscheinungen (s. w. u.) eine massgebende Rolle spielen können (vgl. hiezu, wie zur Theorie der festen Lösungen überhaupt, Bodländer, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Beilage-Band 12. S. 25, 1898).

Zweites Buch.

Atom und Molekül.

I. Kapitel.

Atomtheorie.

Verbindungs- und Atomgewicht. Die Frage, ob eine chemisch wohl definierte Substanz ein Element oder eine Verbindung verschiedener Elemente repräsentiert, und wieviel im letzten Falle von jedem Elemente in der Gewichtseinheit der Verbindung enthalten ist, bietet ein Problem rein experimenteller Natur, welches sich im gegebenen Falle ohne Zuziehung theoretischer Spekulationen mittels des Rüstzeuges der chemisch-analytischen Methoden mit mehr oder weniger grosser Sicherheit und Genauigkeit beantworten lässt. Die Elementaranalyse einer Verbindung gehört ja zu den häufigsten Operationen des Laboratoriums und ein Eingehen auf die rein chemischen Methoden der Forschung liegt ausserhalb des Rahmens dieses Werkes[1]).

Ganz anders liegt die Frage in Betreff des Zahlenverhältnisses der Atome, die das Molekül der Verbindung bilden. Um hierauf eine Antwort zu geben, bedarf man neben der Kenntnis der durch das Experiment unmittelbar zu erlangenden Verbindungsgewichte noch derjenigen der relativen Gewichte der Atome, welche zur betreffenden Verbindung zusammengetreten sind, und diese Kenntnis lässt sich ohne theoretische Spekulation überhaupt nicht, und auch durch ihre Hilfe nie mit absoluter Sicherheit, sondern nur mit mehr oder weniger grosser Wahrscheinlichkeit erhalten. Aus den S. 32 dargelegten Prinzipien der Atomtheorie folgte zwar, dass die Atom- und Verbindungsgewichte in einem einfachen rationalen Zahlenverhältnisse stehen; aber die Grösse dieser Zahlenverhältnisse blieb unbestimmt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die theoretischen Betrachtungen zu einem sicheren Resultate geführt haben, steigt nun natürlich ausserordentlich, sobald

[1]) Eine kritische Zusammenstellung der bisherigen Bestimmungen der Verbindungsgewichte findet sich bei Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig 1891. Bd. I. 18 ff.

man auf ganz verschiedenen Wegen zu dem gleichen Ergebnis kommt. Bei der Frage nach den relativen Atomgewichten der Elemente ist das nun in solchem Maasse der Fall gewesen, dass über ihre Richtigkeit heute bereits nicht mehr diskutiert wird; um so lehrreicher ist die Betrachtung der verschiedenen Pfade, auf denen man, allerdings nicht ohne vielfach auf Irrwege geraten zu sein, schliesslich zu dem gleichen gewünschten Endziele gelangte.

Wenn man eine empirisch gefundene Tatsache durch eine Hypothese erklären will, wie wir hier zur Veranschaulichung des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen die atomistische Hypothese zu Hilfe nehmen, so darf als leitendes Prinzip der rationellen Naturforschung nicht dasjenige übersehen werden, welches unter den möglichen Erklärungsweisen die einfachste zu wählen fordert. Von diesem darf man erst dann abgehen, wenn weitere Erfahrungstatsachen uns zwingen, zu komplizierteren Auffassungen zu greifen. So verfuhr denn auch Dalton (1808), als er die erste Atomgewichtstabelle[1]) aufstellte; bei denjenigen Verbindungen, die nur aus zwei Elementen bestehen, ist offenbar die Annahme am einfachsten, dass die gleiche Anzahl von Atomen zur Verbindung sich vereinigt, dass also z. B. bei der Bildung des Kohlenoxyds gleich viel Sauerstoff- wie Kohlenstoffatome, bei der Bildung des Wassers gleich viel Sauerstoff- wie Wasserstoffatome u. s. w. zusammengetreten sind. Auf diese Weise suchte Dalton sich die Kenntnis der relativen Atomgewichte der wichtigsten Elemente zu verschaffen, und in derselben Weise weitergehend dann auch die Zahl der Atome in aus mehr als zwei Elementen bestehenden Verbindungen festzusetzen, um so ein in sich abgeschlossenes System der Atomgewichte zu erlangen.

Allein dasselbe war keineswegs frei von Willkür aufgestellt; denn mit gleichem Rechte, wie das Kohlenoxyd als aus gleicher Anzahl Atomen Kohlenstoff und Sauerstoff, die Kohlensäure hingegen als aus der doppelten Anzahl Atome Sauerstoff wie Kohlenstoff bestehend angesehen wurde, hätte Dalton auch die Kohlensäure als aus ebenso viel Atomen Kohlenstoff wie Sauerstoff und dementsprechend das Kohlenoxyd aus der doppelten Anzahl Atome Kohlenstoff wie Sauerstoff sich entstanden denken und demgemäss die Wahl der Atomgewichte treffen können; dass gerade in diesem Falle seine Wahl eine glückliche war, muss als lediglich zufällig angesehen werden. Es bedurfte der Zuziehung neuer Erfahrungstatsachen und einer Deutung derselben auf Grund eines weiteren Ausbaues der Atomhypothese, um zu einer von Willkür freien Aufstellung der Atomgewichte zu gelangen.

Zur historischen Beurteilung der Fruchtbarkeit atomistischer Anschauungen ist der jüngst erbrachte Nachweis von hohem Interesse, dass Dalton nicht zur Erklärung des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen die Atomtheorie nachträglich hinzugezogen hat, wie man früher annahm, sondern umgekehrt durch molekulartheoretische Betrachtungen zur Entdeckung

[1]) Ostwalds Klassiker. Nr. 3. Leipzig 1889.

des Fundamentalsatzes der Chemie geführt worden ist. Vgl. hierzu Roscoe u. Harden, Daltons Atomtheorie, übersetzt von G. W. A. Kahlbaum. Leipzig 1898.

Regel von Avogadro. Eine solche Erfahrungstatsache wurde in dem Gay-Lussacschen Gesetze gefunden, wonach die Volumina der Gase, die sich miteinander verbinden, in einem einfachen rationalen Verhältnis stehen, und auch das Volum der entstandenen Verbindung, wenn selbst gasförmig, ein einfaches rationales Zahlenverhältnis zu denen der Bestandteile aufweist. Die theoretische Deutung im Sinne der atomistischen Hypothese erfuhr dies Gesetz durch die von Avogadro[1]) (1811) aufgestellte Hypothese, nach der die verschiedenen, einfachen wie zusammengesetzten Gase in der Raumeinheit die gleiche Anzahl Moleküle enthalten (S. 42). Nachdem so durch die Messung der Dampfdichte ein Mittel gewonnen war, um die relativen Molekulargewichte der Stoffe zu ermitteln, bot es keine Schwierigkeit, mit Hinzuziehung des Prinzipes der Einfachheit zu einer eindeutigen Bestimmung der Atomgewichte wenigstens derjenigen Elemente zu gelangen, von denen gasförmige Verbindungen in nicht zu geringer Anzahl bekannt waren. Wenn wirklich die Moleküle einer Verbindung im allgemeinen durch Zusammentritt nicht allzu vieler Atome jedes einzelnen Elementes entstanden sind, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass unter einer grösseren Zahl von Verbindungen eines Elementes, deren Molekulargewicht man aus der Dampfdichte kennen gelernt hat, doch auch solche vorkommen, die in ihrem Molekül nur ein Atom des betreffenden Elementes enthalten. So gelangte man zu dem Schlusse, dass die kleinste Menge eines Elementes, welche in dem Molekül einer Verbindung angetroffen wird, seinem Atomgewicht entspricht.

Aber auch wenn man nur wenige Verbindungen eines Elementes auf die Dampfdichte untersucht und beispielsweise findet, dass im Mol einer solchen Verbindung die Menge $1a$, im Mol einer zweiten die Menge $3a$, im Mol einer dritten die Menge $4a$ vorhanden ist, so wird man nicht im Zweifel sein, a als das Atomgewicht dieses Elementes anzusprechen. In praxi werden demgemäss, zumal da an weiteren Prüfsteinen kein Mangel herrscht, die Dampfdichtebestimmungen einiger weniger Verbindungen des fraglichen Elementes genügen, um das Atomgewicht als diejenige Gewichtsmenge zu ermitteln, welche, mit ganzen und zwar möglichst kleinen Zahlen multipliziert, die in einem Mol der untersuchten Verbindungen enthaltene Gewichtsmenge des betreffenden Elementes liefert. Streng genommen erhält man auf diesem Wege ja freilich nur eine obere Grenze für das Atomgewicht des Elementes, allein die Sicherheit dafür, dass man in dem so gefundenen nicht ein Multiplum, sondern den gesuchten Wert selber besitzt, wächst natürlich ausserordentlich mit der Zahl der untersuchten Verbindungen. So ergab sich, dass in einem Mol der zahlreichen gasförmigen Chlorverbin-

[1]) Ostwalds Klassiker. Nr. 8. Leipzig 1889.

dungen entweder mindestens 35,4 g Chlor, oder ein ganzes Vielfaches davon enthalten war, und ähnlich bei vielen anderen Elementen.

Nach Feststellung des relativen Atomgewichts lieferte die Gasdichtebestimmung eines Elementes die Anzahl der in seinem Moleküle enthaltenen Atome; das Ergebnis, dass keineswegs immer, vielmehr nur bei relativ wenigen der untersuchten Elemente, das Molekül aus nur einem Atom besteht, d. h. Atomgewicht und Molekulargewicht identisch wird, konnte nur vorübergehende Bedenken erregen; der weitere Ausbau der Valenzlehre lieferte ja alsbald das Resultat, dass gleichartige Atome durch chemische Kräfte ebenso fest aneinander gekettet werden können, wie verschiedenartige.

Gesetz von Dulong und Petit. Eine zweite Erfahrungstatsache, deren theoretische Deutung allerdings noch aussteht, ist die von Dulong und Petit (1818) entdeckte Beziehung zwischen dem Atomgewichte und der spezifischen Wärme im festen Aggregatzustande befindlicher Elemente. Bezeichnet man das Produkt von Atomgewicht und spezifischer Wärme als Atomwärme, worunter man also diejenige in cal. ausgedrückte Wärmemenge zu verstehen hat, welche man einem g-Atom eines Elementes zuführen muss, um seine Temperatur um 1^0 zu erhöhen, so lautet das Gesetz einfach: die Atomwärme von im festen Aggregatzustande befindlichen Elementen ist annähernd gleich gross, und zwar beträgt sie gegen 6,4. Das Gesetz ist nicht ganz strenge, denn es entfernt sich besonders bei Elementen von kleinerem Atomgewicht als 35 die Atomwärme beträchtlich von jenem Mittelwerte. Bei den auffallendsten Ausnahmen, Bor [2,6], Kohlenstoff [2 bis 2,8, je nach der Modifikation], Silicium [ca. 4] hat H. F. Weber (1875) gezeigt, dass bei diesen Elementen die spezifische Wärme mit der Temperatur stark zunimmt und sich dem vom Dulong-Petitschen Gesetze geforderten Werte nähert[1]). Ein ziemlich starkes Ansteigen der Atomwärme mit der Temperatur zeigt nach den Messungen von Nilson und Pettersson (1880) auch das Beryllium, welches gleichfalls eine Ausnahme vom Dulong-Petitschen Gesetze macht [Atomwärme = 3,71]. Am genauesten scheint sich das Gesetz bei den Metallen zu bewähren, wo es auch auf diejenigen mit niedrigem Atomgewicht, wie Lithium, Magnesium, anwendbar bleibt[2]); dass z. B. in der Tat ein g-Atom Lithium (7,03) dieselbe Wärmemenge zur Temperatursteigerung um 1^0 (6,6 cal.), wie ein g-Atom Uran (239), erfordert, zeigt besonders deutlich, dass man es hier mit einer sehr bemerkenswerten Gesetzmässigkeit zu tun hat.

Hiernach hat man in der spezifischen Wärme eines neuen Elementes ein einfaches und bei Berücksichtigung gewisser Vorsichts-

---

[1]) Moisson u. Gautier haben für Bor dies Resultat bestätigt; vgl. darüber Ann. chim. phys. (7) 7. 568 (1896).

[2]) Vgl. hierzu besonders Waterman, Spez. Wärme der Metalle. Phys. Review 4. 161 (1896).

massregel auch hinreichend sicheres Mittel zur Bestimmung seines Atomgewichts; zu beachten dürfte in erster Linie sein, dass die spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen ist, um sich davon zu überzeugen, ob sie nicht etwa mit der Temperatur zu sehr variiert, dass ferner die Bestimmung nicht dem Schmelzpunkte zu nahe ausgeführt werden und dass schliesslich das Atomgewicht des betreffenden Elementes nicht zu klein sein darf. So lieferte eine Untersuchung[1]) des von Winkler entdeckten Germaniums die Atomwärme ca. 5,8, was zu Gunsten der Richtigkeit des für dies Element angenommenen Atomgewichts (72,3) spricht.

Es ist nun sehr bemerkenswert und für die Atomgewichtsbestimmungen von Bedeutung, dass die Konstanz der Atomwärme auch für die im starren Aggregatzustande befindlichen Verbindungen bestehen bleibt; es gelang nämlich den Bemühungen von F. Neumann (1831), von Regnault (1840) und besonders von Kopp[2]), welcher in seiner berühmten Arbeit über die spezifische Wärme der festen Salze die Sache zu einem gewissen Abschlusse brachte, die Aufstellung einer weitgehenden und überraschenden Gesetzmässigkeit. Es ist hiernach die spezifische Wärme fester Stoffe eine ausgesprochen additive Eigenschaft (S. 105); die Molekularwärme einer festen Verbindung (Produkt aus spezifischer Wärme und Molekulargewicht) ist gleich der Summe der Atomwärmen der in ihr enthaltenen Elemente. Die Atomwärmen haben folgende Werte für

$$C = 1{,}8,\ H = 2{,}3,\ B = 2{,}7,\ Be = 3{,}7,\ Si = 3{,}8,\ O = 4{,}0,\ P = 5{,}4,$$
$$S = 5{,}4,\ Ge = 5{,}5$$

und für die übrigen Elemente übereinstimmend etwa 6,4.

Die spezifische Wärme des festen Wassers (Eises) beträgt z. B. 0,474, die Molekularwärme $18 \times 0{,}474 = 8{,}5$, während sich aus der Zusammensetzung des Wassers, der Formel H_2O entsprechend,

$$2 \times 2{,}3 + 4 = 8{,}6$$

berechnet. Die spezifische Wärme von $CaCO_3$ beträgt 0,203, die Molekularwärme demgemäss 20,4, während sie sich nach Kopps Gesetz zu $6{,}4 + 1{,}8 + 3 \times 4 = 20{,}2$ ergibt; berechnet man aus diesem Werte rückwärts wieder die spezifische Wärme durch Division mit dem Molekulargewichte, so erhält man 0,201 anstatt 0,203, und ähnlich gut ist die Uebereinstimmung in den hunderten von untersuchten Fällen, wenn auch kleine, aber die Beobachtungsfehler überschreitende Abweichungen nicht fehlen.

Wir finden also, dass die aus den spezifischen Wärmen der Verbindungen berechneten Atomwärmen mit denen der Elemente, die man im festen Zustande untersuchen konnte, übereinstimmen. Man kann demgemäss mit grosser Sicherheit schliessen, dass z. B. Chlor im festen Zustande die spezifische Wärme

[1]) Nilson u. Pettersson, Zeitschr. physik. Chem. 1. 34 (1887).
[2]) Lieb. Ann. Suppl. 3. 1 u. 289 (1864).

$\frac{6,4}{35,5} = 0,180$ besitzen, also dem Dulong-Petitschen Gesetze gehorchen würde, und so ermöglicht sich allgemein die Bestimmung von Atomwärmen aus den spezifischen Wärmen von festen Verbindungen. — Für eine künftige kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes wird zweifelsohne der Umstand, dass die Wärmekapazität fester Stoffe vor und nach ihrer chemischen Vereinigung fast ungeändert bleibt, dass also der Zuwachs der kinetischen und potentiellen Energie der Atome, welcher einer Temperatursteigerung um 1^0 entspricht, ebenso gross ist für die Atome eines unverbundenen, wie in chemischer Vereinigung mit anderen befindlichen Elementes, dass ferner (Gesetz von Dulong und Petit) dieser Energiezuwachs für die Atome der Mehrzahl der Elemente sehr nahe gleich ist, einst von grundlegender Bedeutung werden.

Für Atomgewichtsbestimmungen hat das Koppsche Gesetz insofern Wichtigkeit, als man mit seiner Hilfe die Atomwärme von Elementen aus der spezifischen Wärme ihrer im festen Aggregatzustande befindlichen Verbindungen ableiten kann.

Es wird nützlich sein, an einem Beispiel die Benutzung des Koppschen Gesetzes zur Atomgewichtsbestimmung zu erläutern. Man habe die Zusammensetzung des Sublimats ermittelt und gefunden, dass auf ein g-Atom Chlor (35 g) 100 g Quecksilber kommen. Die spezifische Wärme dieser Verbindung beträgt nach Regnault 0,069. Wir berechnen nun die Molekularwärme der Verbindung für die verschiedenen denkbaren Formelgewichte:

Formelgewicht	Molekulargewicht
$HgCl = 100 + 35$	$135 \times 0,069 = 9,3$ anstatt 12,8
$HgCl_2 = 200 + 70$	$270 \times 0,069 = 18,6$ „ 19,2
$HgCl_3 = 300 + 105$	$405 \times 0,069 = 28,0$ „ 25,6

Nur für das Formelgewicht $HgCl_2$, d. h. nur unter der Annahme, dass im Molekül des Sublimats auf ein Atom Quecksilber zwei Atome Chlor kommen, dass also das Atomgewicht des Quecksilbers 200 beträgt, stimmt die gefundene mit der berechneten Molekularwärme hinreichend überein. — Auf das Molekulargewicht übrigens erlaubt eine derartige Rechnung gar keinen Schluss zu ziehen; denn wenn das Molekül des Sublimats die Grösse $(HgCl_2)_n$ besitzt, so wird sowohl der beobachtete wie der berechnete Wert auf das n-fache erhöht und die Uebereinstimmung bleibt für jeden beliebigen Wert von n bestehen.

Die spezifische Wärme flüssiger Stoffe ist offenbar erheblich komplizierteren Charakters, wenigstens haben sich hier einfache Verhältnisse bisher nicht ergeben. — Auf die spezifische Wärme der Gase, welche in gewissen Fällen von hoher Bedeutung für Atomgewichtsbestimmungen werden kann, werden wir im folgenden Kapitel zurückkommen. Erwähnt sei hier nur noch, dass die Atomwärme einatomiger Gase 3,0 beträgt, also etwa halb so viel, als es das Gesetz von Dulong und Petit für feste Stoffe verlangt.

Isomorphie. Die von E. Mitscherlich (1820) entdeckten Beziehungen zwischen Atomgewicht und Isomorphie bieten einen neuen unabhängigen Weg zur Bestimmung des ersteren, der zwar als einziger unzureichend gewesen wäre, aber als akzessorisches Moment von grösster Wichtigkeit ist und auch wiederholt mit praktischem Erfolge betreten wurde.

Als wichtigste Kennzeichen der Isomorphie pflegt man folgende zu nennen:

1. der Bedeutung dieser Bezeichnung entsprechend in erster Linie die Gleichheit der Kristallform, die sich in völliger Uebereinstimmung der Symmetrieeigenschaften und annähernder Uebereinstimmung der geometrischen Konstanten äussern muss;

2. Fähigkeit, Mischkristalle in (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) beliebigen Mengenverhältnissen zu bilden;

3. Fähigkeit gegenseitiger Ueberwachsung, d. h. Kristalle der einen Substanz vermögen in der übersättigten Lösung der anderen weiterzuwachsen.

In neuester Zeit hat Ostwald (Zeitschr. physik. Chem. **22.** 330, 1897) die Fähigkeit einer kristallisierten Substanz, die Uebersättigung einer zweiten aufzuheben und so als Keim für ihre Kristallisation zu dienen, als Kennzeichen der Isomorphie vorgeschlagen. Es scheint dies sehr beachtenswerte Kriterium eine Kombination von 2 und 3 zu sein, doch soll hierauf nicht weiter eingegangen werden, da es noch fast völlig an einer experimentellen Prüfung dieses Kriteriums fehlt und eine solche gerade auf dem zur Zeit noch rein empirischen Gebiete der Isomorphielehre Vorbedingung für jede Anwendung bildet.

Es ist eine grosse Anzahl analoger isomorpher Verbindungen bekannt, in welchen verschiedene Elemente sich im Verhältnis ihrer Atomgewichte gegenseitig vertauscht haben, und es ist bisher noch kein unzweifelhaftes Beispiel aufgefunden worden, wo eine solche Vertretung in mit den angenommenen Atomgewichten unverträglicher Weise erfolgt ist. — Umgekehrt aber darf man keineswegs schliessen, dass, wenn beim Ersatz eines Elementes durch ein anderes die Kristallform der Verbindung sich geändert hat, dann etwa notwendig der Ersatz nicht im Verhältnis ihrer Atomgewichte stattgefunden hätte.

Die folgende Tabelle enthält die isomorphen Reihen der Elemente, wie sie von Arzruni[1]) aufgestellt sind. Die zu einer Reihe gehörigen Elemente (bezw. Radikale) vermögen sich also in ihren analogen Verbindungen häufig im Verhältnis ihrer Atomgewichte isomorph (ohne Aenderung der Kristallform und ohne bedeutende Aenderung der geometrischen Konstanten) zu vertreten; bei den durch ein Semikolon getrennten Elementen beschränkt sich die Isomorphie auf eine verhältnismässig geringere Anzahl analoger Verbindungen. — Regulär kristallisierende Verbindungen eignen sich begreiflich, selbst bei Uebereinstimmung des Habitus, wenig zum Nachweis der Isomorphie.

[1]) Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung. Braunschweig 1893. Im Bd. I von Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie.

Isomorphe Reihen.

I. H(?), K, Rb, Cs, NH_4, Tl; Na, Li; Ag.

Beispiel:

Tl_2SO_4	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5539 : 1 : 0,7319
$(NH_4)_2SO_4$	„	„	= 0,5643 : 1 : 0,7310
Rb_2SO_4	„	„	= 0,5723 : 1 : 0,7522
K_2SO_4	„	„	= 0,5727 : 1 : 0,7464
Cs_2SO_4	„	„	= 0,5805 : 1 : 0,7400
$KHSO_4$	„	„	= 0,5806 : 1 : 0,7489
NH_4HSO_4	„	„	= 0,6126 : 1 : 0,7436
Ag_2SO_4	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5713 : 1 : 1,2382
Na_2SO_4	„	„	= 0,5914 : 1 : 1,2492

II. Be, Zn, Cd, Mg, Mn, Fe, Os, Ru, Ni, Pd, Co, Pt, Cu, Ca.
Beispiel: $CoPtCl_6 . 6H_2O$, $FePtCl_6 . 6H_2O$ u. s. w.

III. Ca, Sr, Ba, Pb.
Beispiel: $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $PbCO_3$.

IV. La, Ce, Di, Y, Er.
Beispiel: $Di_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ u. s. w.

V. Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ir, Rh, Ga, In, Ti.
Beispiel: Cr_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3, Ti_2O_3.

VI. Cu, Hg, Pb, Ag, Au.

VII. Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb, Th, Mo, Mn, U, Ru, Rh, Ir, Os, Pd, Pt, Te.
Beispiel: K_2PtCl_4, K_2PdCl_4.

VIII. N, P, V, As, Sb, Bi.
Beispiel: As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3.

IX. Nb, Ta.

X. S, Se, Cr, Mn, Mo, Wo; Te(?), As, Sb.

IX. F, Cl, Br, J; Mn; Cy.

Nicht unterzubringen sind die Elemente:
B, Sc, C, O.

Im allgemeinen können sich Elemente (oder Radikale) umso leichter isomorph vertreten, je komplizierter die Verbindung zusammengesetzt ist, offenbar deswegen, weil dann, wie schon Kopp (1863) bemerkt hat, der ungleichartige Einfluss dieser Elemente auf die Kristallform gegen den überwiegenden Einfluss der anderen Bestandteile in den Hintergrund tritt. So sind die gewöhnlichen Natron- und Kalisalze im allgemeinen nicht isomorph, wohl aber in so komplizierten Verbindungen wie den Alaunen $K_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ und $Na_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$.

Entdeckt wurde die Isomorphie von Mitscherlich an den vier tetragonal kristallisierenden Salzen H_2KPO_4, H_2KAsO_4, $H_2(NH_4)PO_4$, $H_2(NH_4)AsO_4$, ausserdem am Korund (Al_2O_3) und Eisenglanz (Fe_2O_3). Einige der bekanntesten Reihen isomorpher Körper sind: die Alaune; $CaCO_3$ als Aragonit, $BaCO_3$, $SrCO_3$, $PbCO_3$ (rhombisch); $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ (desgl.); $MgSO_4 + 7H_2O$, $ZnSO_4 + 7H_2O$, $NiSO_4 + 7H_2O$ (rhombisch-hemiëdrisch). Eine ausführliche Zusammenstellung hat H. Topsoë[1]) geliefert. Erwähnt sei noch, dass auch Elemente und Radikale (wie z. B. K und NH_4) sich gegenseitig isomorph vertreten können.

Zweifellos hat man es hier mit einer sehr beachtenswerten Gesetzmässigkeit zu tun; bei ihrer näheren Betrachtung und insbesondere bei einer vorsichtigen Durchmusterung der auf diesem Gebiete gemachten zahlreichen Beobachtungen[2]) entstehen jedoch alsbald gewisse Bedenken.

Die Bedingung einer „annähernden Uebereinstimmung" der geometrischen Konstanten lässt sofort die Frage entstehen, wo die Grenze zwischen Gleichheit und Unterschied der Kristallform zu ziehen sei; wenn man, da dies nicht möglich ist, in der Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, das entscheidende Kriterium für das Statthaben von Isomorphie sucht, so stösst man sofort auf die gleiche Schwierigkeit, weil, wie wir bereits S. 121 sahen, auch in der gegenseitigen Mischbarkeit fester Stoffe sich alle denkbaren Abstufungen vorfinden. Was schliesslich das dritte Merkmal der Isomorphie anlangt, nämlich die Fähigkeit der Ueberwachsung, so liegen Beobachtungen vor, dass auch Substanzen, die nicht die geringste chemische oder kristallographische Analogie aufweisen, jene Erscheinung zeigen, der Retgers[3]) aus diesem Grunde jeglichen Wert für die Beurteilung von Isomorphiefällen abspricht.

Da auch in Zukunft kein Kriterium gefunden werden dürfte, das die Frage, ob Isomorphie vorliegt oder nicht, in allen Fällen mit einem unzweideutigen ja oder nein wird beantworten lassen, so ist zunächst daran festzuhalten, dass nur die Untersuchung des Grades der Isomorphie, nicht die Erörterung der vagen und häufig müssigen Frage, ob im gegebenen Falle Isomorphie vorliegt oder nicht, Gegenstand zielbewusster Forschung sein kann. Nun fragt es sich, welche Eigenschaften für den „Grad der Isomorphie" den Massstab zu bilden geeignet sind.

Von den Eigenschaften der Kristalle ist nun ihre Form zwar eine wichtige und in die Augen fallende; aber es liegt kein Grund vor, ihr eine massgebende Bedeutung gegenüber der Elastizität, den optischen Konstanten u. s. w. einzuräumen. Dass man zunächst nach Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung

---

[1]) Tidskrift f. Fysik og Chemi. 8. 5, 193. 321 (1869) und 9. 225 (1870). Vgl. besonders aber die oben erwähnte Monographie von Arzruni.

[2]) Vgl. insbesondere die schon S. 121 zitierten Arbeiten von Retgers. Ein Resumé dieser recht umfangreichen Arbeiten findet sich in Jahrbuch für Mineral. 1891, I 132, sowie im Chem. Centralbl. 1891—92.

[3]) Zeitschr. physik. Chem. 5. 460 (1890).

suchte, ist erklärlich, da diese Eigenschaft dem Beobachter sich gleichsam aufdrängte; dass man solche fand, war eine wichtige Errungenschaft, auch wenn sie ihre ausnahmslose Gültigkeit späterhin nicht behaupten konnten; aber jene Entdeckung zu einem leitenden Prinzip der Forschung erheben zu wollen, hiesse denn doch, sich freiwillig die Fesseln historischer Zufälligkeit anlegen.

Deutlicher als in der Kristallform äussert sich die chemische Analogie zweier Kristalle in ihrer Mischbarkeit und es erscheint daher vollkommen berechtigt, wenn Retgers bei seinen Untersuchungen mit grosser Entschiedenheit den Satz betont, dass zwar die Beobachtung einer grösseren oder geringeren Aehnlichkeit der Form reiner Salze von Interesse, dass aber der Schwerpunkt der Untersuchung auf ihre gegenseitige Mischbarkeit zu legen sei. Als Stufenfolge der Mischbarkeit können wir mit Retgers etwa folgende aufstellen:

1. Mischbarkeit in allen Verhältnissen, übrigens ein seltener Fall. Die physikalischen Eigenschaften (u. a. auch die Kristallform) gleichen sich in der Mischungsreihe stetig und allmählich aus und sind ausgesprochen additiv.

2. Beschränkte Mischbarkeit ohne Doppelsalzbildung; die physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle sind ausgesprochen additiv, d. h. aus denen der beiden reinen Substanzen zu berechnen.

3. Beschränkte Mischbarkeit ohne Doppelsalzbildung; die physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle sind zwar ebenfalls additiv, allein man muss bei der Berechnung der Eigenschaften der Mischungsreihe auf der einen Seite der Lücke dem auf der anderen Seite befindlichen Endgliede andere Eigenschaften zuschreiben, als ihm in Wirklichkeit zukommen, z. B. auch andere Kristallform. Bisweilen gibt es eine labile Form jenes Endgliedes, die im freien Zustande sich so verhält, als ob durch ihre Beimengung der Mischkristall entstanden wäre, deren Eigenschaften sich also durch Extrapolation über die Lücke finden lassen (sogenannte Isodi- oder Isopolymorphie).

4. Beschränkte Mischbarkeit mit Doppelsalzbildung, die bereits auf einen erheblicheren chemischen Kontrast hindeutet; die Eigenschaften des Doppelsalzes sind mehr oder weniger anders, als sich aus denen seiner Endglieder berechnet. Die letzte Stufe ist:

5. Keine merkliche Mischbarkeit mit oder ohne Doppelsalzbildung.

So sind in der Mischungsreihe Ammonium- und Kaliumsulfat die spezifischen Volumina der in jedem Verhältnis darstellbaren Mischkristalle aus denen der Endglieder ziemlich genau zu berechnen, wie wir S. 123 sahen; das Verhalten dieses Salzpaares entspricht also dem unter 1 angegebenen. Eisen- und Magnesiumsulfat, die eine isodimorphe Mischung bilden, sind ebenso zweifellos 3 einzuordnen (S. 123).

Man sieht leicht, dass man eine scharfe Grenze allenfalls zwischen 1 und 2 ziehen kann; die Frage nämlich, ob die Mischungsreihe eine

Lücke bietet oder nicht, ist wohl stets experimentell unzweideutig zu beantworten, wenn man nur für die beiden zu mischenden Kristalle ein gemeinschaftliches Lösungsmittel besitzt oder ihren gemeinschaftlichen Schmelzfluss auf Kristallisation untersuchen kann. Man könnte daher versucht sein, Mischbarkeit in allen Verhältnissen als das ausschlaggebende Kriterium der Isomorphie hinzustellen; dies aber würde nicht nur heissen, die Isomorphie zu einer ganz singulären Erscheinung stempeln, sondern auch aus dem Grunde unzweckmässig sein, weil man höchst wahrscheinlich durch Temperaturänderungen viele Kristalle von beschränkter Mischbarkeit in allen Verhältnissen mischbar machen kann, ebenso wie auch manche Flüssigkeiten, wie Wasser und Phenol, bei manchen Temperaturen beschränkt, bei anderen in jedem Verhältnis sich gegenseitig lösen.

Zweifellos ist das Studium der Mischung der einseitigen Betrachtung von Kristallform vorzuziehen, wie viele von Retgers beobachtete Fälle beweisen. „Wenn uns z. B. ein Prisma von KNO_3, ein Rhomboëder von $NaNO_3$, eine Tafel von $KClO_3$ und ein Würfel von $NaClO_3$ vorgelegt werden, als vier Substanzen, deren Zusammensetzung unbekannt ist, würde niemand auf den Gedanken kommen, dass hier chemisch analoge Körper vorliegen. Dass dies aber der Fall ist, wird sofort unzweideutig durch das Zusammenkristallisieren bewiesen.“ — Auf der anderen Seite mahnen gewisse Fälle zur Vorsicht, weil die Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, denn doch nicht ausschliesslich eine Eigenschaft chemisch analoger Körper ist; so kommt dem Salmiak die nach unseren bisherigen Erfahrungen freilich ziemlich vereinzelt stehende Eigenschaft zu, chemisch ganz heterogene Stoffe bis zu einem gewissen Grade in sich aufzunehmen[1]); festes Benzol vermag mit Jod gemischt auszukristallisieren (S. 173) u. s. w.

Schliesslich möchte ich den Stand der Isomorphielehre, auf dem sie sich meiner Meinung nach gegenwärtig befindet, durch folgende Sätze bezeichnen:

Die Fähigkeit fester Stoffe, ein molekulares festes Gemisch zu bilden, ist eine ganz allgemeine; in weitaus den meisten Fällen aber sind Mischkristalle nur innerhalb gewisser Grenzen, nämlich derer der gegenseitigen Sättigung, darstellbar. Jeder feste Stoff vermag also jede andere Substanz mindestens spurenweise aufzunehmen und mit ihr eine, wenn auch meistens äusserst verdünnte, feste Lösung (S. 171) zu bilden; ihre Konzentration ist zweifellos ausserordentlich klein, wenn der feste Stoff ein Metall und die zu lösende Substanz eine nichtmetallische ist, oder vice versa, und sie entzieht sich meistenteils wegen ihrer Geringfügigkeit, obwohl wahrscheinlich sehr viel grösser als im obigen Falle, der Wahrnehmung auch dort, wo es sich um Auflösung von festem Salz in Salz handelt. Mit der chemischen Analogie wächst der Grad der Mischbarkeit, so dass man die Fähigkeit,

[1]) Lehmann, Zeitschr. f. Kristall. 8. 438 (1883); Retgers, Zeitschr. physik. Chem. 8. 385 (1892).

innerhalb weiterer Grenzen oder gar in jedem Mengenverhältnis Mischkristalle zu bilden, fast ausschliesslich bei chemisch völlig vergleichbaren Stoffen antrifft. Da beim Falle vollständiger Mischbarkeit alle Eigenschaften des Mischkristalls, also auch seine Form, eine stetige Funktion der Zusammensetzung (genau wie bei jedem flüssigen oder gasförmigen Gemische) sein muss, da aber ein allmählicher, stetiger Ausgleich der Kristallform erfahrungsgemäss nur möglich ist, wenn bei den beiden reinen Kristallen bereits anfängliche Aehnlichkeit vorhanden war, so folgt (gewissermassen als ein Spezialfall des obigen viel allgemeineren Satzes) die Mitscherlichsche Regel, dass häufig chemisch analoge Stoffe ähnliche Kristallform besitzen.

Zeigt die Mischungsreihe eine Lücke, so kann die Kristallform der Endglieder beliebig verschieden sein, während chemische Analogie doch in weitestem Maasse vorhanden ist; da nun in den Mischungsreihen zu beiden Seiten der Lücke jeder Kristall gezwungen ist, sich der Kristallform des anderen anzupassen, so deutet eine grössere Ausdehnung der Mischungsreihe darauf hin, dass er sie anzunehmen eine gewisse Neigung besitzt; tatsächlich wird es dann oft beobachtet, dass auch in ganz reinem Zustande der eine Kristall als labile Modifikation die Form des anderen anzunehmen vermag (Isodi- oder Isopolymorphie).

Sozusagen versteckt liegt also der Isomorphie die Regel zu Grunde, dass die Mischbarkeit mit der chemischen Analogie wächst, eine Regel übrigens, die man bei Flüssigkeiten in dem Satze wiederfindet, dass chemisch nahestehende Stoffe sich in allen Verhältnissen gegenseitig lösen. Nur werden, da ceteris paribus eine feste Mischung (hauptsächlich wohl, weil die Kristallform hier beschränkend wirkt) sich überhaupt schwieriger bildet als eine flüssige, im ersten Falle an die chemische Analogie weit grössere Anforderungen gestellt, als im letzteren.

Das periodische System der Elemente[1]). Zu den oben erwähnten Tatsachen, die uns bereits mit grossem Vertrauen zu der gegenwärtig angenommenen Atomgewichtstabelle zu erfüllen geeignet sind, kommt als weitere mächtige Stütze das sogenannte „natürliche" oder „periodische System" der Elemente hinzu, welches gewisse schon längst vermutete Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und den Eigenschaften der Stoffe zu einem wohl abgerundeten Bilde vereinigt und in vielen Punkten erweitert. Der Umstand allein, dass bei einer durchgreifenden Aenderung der Atomgewichtszahlen die Mehrzahl dieser Regelmässigkeiten zum Verschwinden gebracht würde, lässt einen derartigen Versuch auf absehbare Zeit als aussichtslos erscheinen.

Bereits 1829 machte Doebereiner darauf aufmerksam, dass sich Triaden von Elementen angeben lassen, die in ihrem chemischen und

[1]) Bei Abfassung dieses Abschnitts wurde Lothar Meyer, „Grundzüge der theoretischen Chemie", Leipzig 1890, benutzt.

physikalischen Verhalten grosse Analogie und dabei in ihren Atomgewichten gewisse Regelmässigkeiten aufweisen. So repräsentieren

		Diff.
Lithium	= 7,03	
		16,02
Natrium	= 23,05	
		16,1
Kalium	= 39,15	
Calcium	= 40,10	
		47,5
Strontium	= 87,6	
		49,8
Baryum	= 137,4	
Schwefel	= 32,06	
		47,14
Selen	= 79,2	
		48,4
Tellur	= 127,6	
Chlor	= 35,45	
		44,51
Brom	= 79,96	
		46,89
Jod	= 126,85	

Reihen je dreier einander ähnlicher Elemente, deren Atomgewichte ziemlich konstante Differenzen aufweisen; andrerseits findet man in

Eisen	= 55,9
Kobalt	= 59,0
Nickel	= 58,7
Ruthenium	= 101,7
Rhodium	= 103,0
Palladium	= 106,5
Osmium	= 191,0
Iridium	= 193,0
Platin	= 194,8

Triaden analoger Elemente von nur wenig verschiedenen Atomgewichten.

An Versuchen, in die vorliegenden Gesetzmässigkeiten tiefer einzudringen, hat es in der Folge nicht gefehlt; allein eine umfassende Verallgemeinerung und konsequente Ausnützung derselben bis zu einer einheitlichen Klassifikation der Elemente findet sich erst in den Arbeiten von Mendelejeff und von Lothar Meyer (1869), die auf nur wenig verschiedene Weise zu dem gleichen Endergebnis gelangten, dass die Eigenschaften der chemischen Elemente periodische Funktionen ihres Atomgewichtes sind. Aus nebenstehender Anordnung wird dies im einzelnen ersichtlich:

Tabelle der Elemente

in systematischer Anordnung mit den (auf ca. 1 Promille abgerundeten) Atomgewichten nach S. 36.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
He 4	Li 7,03	Be 9,1	B 11	C 12,00	N 14,04	O 16,00	F 19			
Ne 20	Na 23,05	Mg 24,36	Al 27,1	Si 28,4	P 31,0	S 32,06	Cl 35,45			
A 39,9	K 39,15	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55,0	Fe 55,9	Co 59,0	Ni 58,7
	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72,5	As 75	Se 79,2	Br 79,96			
Kr 81,8	Rb 85,4	Sr 87,6	Y 89	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96,0	?	Ru 101,7	Rh 103,0	Pd 106
	Ag 107,93	Cd 112,4	In 114	Sn 119,0	Sb 120,2	Te 127,6	J 126,85			
X 128	Cs 133	Ba 137,4	La 138,9	Ce 140	—	—	—			
	—	—	Yb 173	—	Ta 183	W 184	—	Os 191	Ir 193,0	Pt 194,8
	Au 197,2	Hg 200,0	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208,5	—	—			
	—	—	—	Th 232,5	—	U 238,5				

In der mit 0 überschriebenen Kolumne befinden sich die aus der atmosphärischen Luft kürzlich isolierten neuen Elemente (sogenannte Edelgase); dieselben waren natürlich Meyer und Mendelejeff unbekannt und sind erst ganz neuerdings von Ramsay dem natürlichen System eingeordnet worden. Wir wollen weiter unten auf diese Kolumne zurückkommen; in den nachfolgenden Betrachtungen sehen wir von dieser Kolumne zunächst ab.

In den beiden ersten Perioden (Horizontalreihen) finden sich nur je sieben Elemente, von denen die beiden untereinander stehenden sehr ähnlich sind. Bei den folgenden vier Reihen besitzen zwar auch die direkt untereinander befindlichen Elemente einige Aehnlichkeit; aber ins Auge fallend wird dieselbe erst, wenn man beim Vergleiche eine überspringt, also z. B. das K mit dem Rb, das Cu mit dem Ag, das Zn mit dem Cd, das Br mit dem J u. s. w. in Parallele stellt. Die siebente und achte Reihe ist recht lückenhaft; vielleicht, dass an Ce sich die noch wenig untersuchten Erdmetalle anschliessen werden. Die Elemente der neunten Reihe nähern sich, soweit sie bekannt sind, gut den entsprechenden der sechsten an.

Eine eigentümliche Stellung nehmen die Elemente der achten Kolumne ein, welche von den Gruppen des Eisens, des Palladiums und des Platins ausgefüllt ist; die Atomgewichte je dreier Elemente stehen sich untereinander näher, als die der vorhergehenden Horizontalreihen, und dasselbe lässt sich von ihren Eigenschaften sagen; die drei Triaden spielen also gleichsam die Rolle, die sonst je einem Elemente zukommt, aber gleichzeitig die Rolle von Elementen, die in das übrige Schema nicht recht hineinpassen wollen.

Sehr deutlich gelangt, wie besonders Mendelejeff hervorhob, bei obiger Anordnung der Elemente die Beziehung zwischen dem chemischen Werte (gegenüber dem Sauerstoff) und dem Atomgewichte zum Ausdruck, wie man sofort sieht, wenn man in obige Tabelle anstatt der Elemente ihre Oxyde einführt:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li_2O	Be_2O_2	B_2O_3	C_2O_4	N_2O_5	—	—	—
Na_2O	Mg_2O_2	Al_2O_3	Si_2O_4	P_2O_5	S_2O_6	Cl_2O_7	—
K_2O	Ca_2O_2	Sc_2O_3	Ti_2O_4	V_2O_5	Cr_2O_6	Mn_2O_7	—
Cu_2O	Zn_2O_2	Ga_2O_3	Ge_2O_4	As_2O_5	Se_2O_6	Br_2O_7	—
Rb_2O	Sr_2O_2	Y_2O_3	Zr_2O_4	Nb_2O_5	Mo_2O_6	—	Ru_2O_8
Ag_2O	Cd_2O_2	In_2O_3	Sn_2O_4	Sb_2O_5	Te_2O_6	J_2O_7	—
Cs_2O	Ba_2O_2	La_2O_3	Ce_2O_4	Ta_2O_5	W_2O_6	—	Os_2O_8
Au_2O	Hg_2O_2	Tl_2O_3	Pb_2O_4	Bi_2O_5	U_2O_6	—	—

Allein der Betrachtung dieser Regelmässigkeit muss sofort die Warnung folgen, sich nicht von ihr zu sehr blenden zu lassen; denn,

wie bekannt, bilden sehr viele Elemente mehrere Oxyde, aus denen das passende herausgesucht und in obige Tabelle übertragen ist, und anderseits sind einige unbequeme Elemente in die Tabelle überhaupt gar nicht aufgenommen worden.

Es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass die oben mitgeteilte Anordnung noch gewisse Widersprüche enthält, die ihrer Lösung harren. Von der Reihe Kupfer, Silber, Gold kann man nicht gerade behaupten, dass sie eine grosse chemische Analogie zum Ausdruck bringt, die Elemente der achten Kolumne haben keinen sehr glücklichen Platz u. s. w. So sind denn wiederholt Abänderungen des Mendelejeffschen Schemas vorgeschlagen worden, in neuerer Zeit von Walker (Chem. News **68**. 251, 1891) und Jul. Thomsen (Zeitschr. anorg. Chem. **9**. 190. 283, 1895). Während letzterer Forscher das Hauptgewicht auf das elektropositive und elektronegative Verhalten der Elemente legt und in seiner Anordnung dies deutlicher zum Ausdruck bringt, als es in der früher mitgeteilten Anordnung der Fall ist, erreicht Walker durch das nachfolgende Schema eine scharfe Scheidung zwischen Metallen und Metalloiden:

			Gerade Reihen				
Gruppe			4	6	8	10	12
I.			K	Rb	Cs	—	—
II.			Ca	Sr	Ba	—	—
III.			Sc	Y	La	Yb	—
IV.			Ti	Zr	Ce	—	Th
V.			V	Nb	Di	Ta	—
VI.			Cr	Mo	—	W	U
VII.			Mn Fe	— Ru	— —	— Os	
VIII.			Co Ni	Rh Pd	— —	Jr Pt	
I.	Li	Na	Cu	Ag	—	Au	
II.	Be	Mg	Zn	Cd	—	Hg	
III.	B	Al	Ga	In	—	Tl	
IV.	C	Si	Ge	Sn	—	Pb	
V.	N	P	As	Sb	—	Bi	
VI.	O	S	Se	Te	—	—	
VII.	F	Cl	Br	J	—	—	
	1	3	5	7	9	11	
			Ungerade Reihen.				

Auf diese Weise kommt der Sauerstoff neben den Schwefel; Fluor reiht sich den Halogenen an. Lithium ist dem nahe verwandten Magnesium, Beryllium dem Aluminium, Bor dem Silicium benachbart. Die Nichtmetalle scheiden sich scharf von den Metallen; es ist möglich, eine gerade Linie zu ziehen, welche die Grenzscheide zwischen diesen beiden Gruppen von Elementen bildet. Freilich bleiben einige Unebenheiten auch bei dieser Anordnung bestehen, insbesondere

erscheinen als die Fortsetzung von Lithium und Natrium die Metalle Kupfer, Silber, Gold, während Kalium, Rubidium und Cäsium jenen Elementen doch erheblich viel näher stehen.

Die von Ramsay entdeckten Elemente Helium, Argon etc. verhalten sich in chemischer Hinsicht bekanntlich völlig passiv; Ramsay ordnet sie daher in eine neue, vor der Vertikalkolumne I befindliche Kolumne ein, welche also die nullwertigen Elemente enthält. Die (wohl nur annähernd bekannten) Atomgewichte dieser Elemente fügen sich dieser Auffassung vollständig an, wie ein Blick auf die Tabelle S. 189 lehrt. In der Tat bilden die neuen Elemente einen vermittelnden Uebergang zwischen den stark negativen und stark positiven einwertigen Elementen, indem sie bei ihrer chemischen Indifferenz völlig neutral sind; folgende von Ramsay gegebene Zusammenstellung illustriert diese Verhältnisse auf den ersten Blick:

H	He	Li	Be
1	4	7	9
F	Ne	Na	Mg
19	20	23	24
Cl	A	K	Ca
35	40	39	40
Br	Kr	Rb	Sr
80	82	85	88
J	X	Cs	Ba
127	128	133	137

Wenn man bedenkt, dass der Wasserstoff seinem physikalischen Verhalten nach durchaus metalloiden Charakters ist und auch chemisch in manchen Verbindungen, wie den Kohlenwasserstoffen, den Halogenen, viel näher steht, als den einwertigen Metallen, so erscheint seine Stellung an der Spitze der einwertigen Metalloide nicht ungerechtfertigt. Offenbar also ist in der obigen Gruppierung wenigstens eine Anzahl Elemente in der befriedigendsten Weise aneinander gereiht. Vgl. darüber Ramsay, Ber. deutsch. chem. Ges. **18.** 311 (1898) und Modern chemistry, London 1900, S. 50.

Eine von Staigmüller (Zeitschr. physik. Chem. **39.** S. 243, 1902) gegebene Anordnung der Elemente folgt nebenstehend; die Edelgase sind daselbst in ähnlicher Weise, wie von Ramsay, untergebracht. Eine Reihe von Härten der alten Anordnung (S. 189) ist darin vermieden; die Elemente der letzten Vertikalkolumne sind zwanglos eingereiht und die Metalloide sondern sich gut von den Metallen, wie durch die stärker ausgezogenen Striche angedeutet ist. Uebrigens darf man wohl Bor, Kohlenstoff und Silicium eher den Metallen, als den Metalloiden zurechnen, wodurch die Gruppe der Metalloide noch an Abgeschlossenheit gewinnt. Durch eine kleine in nebenstehender Tabelle bereits angebrachte Umstellung kommt auch die Analogie, welche die drei Triaden Fe, Ru, Os; Co, Rh, Ir; Ni, Pd, Pt nach den sehr bemerkenswerten Ausführungen von H. Biltz (Ber. chem. Ges. **35.** 562, 1902) aufweisen, zum klaren Ausdruck.

Erwähnt sei noch, dass schon Newlands 1864 die Elemente nach dem Atomgewicht systematisch zu ordnen gesucht hat; zur weiteren Geschichte des periodischen Gesetzes vgl. K. Seubert, Zeitschr. anorg. Chem. **9.** 334 (1895). — Ueber die Bedeutung des periodischen Systems für den Unterricht vgl. Lothar Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **26.** 1230 (1893).

Regelmässigkeit der Atomgewichtszahlen. Sehr bemerkenswert ist, dass die Atomgewichtszahlen einer relativ grossen Anzahl von Elementen, und zwar besonders von kleinerem Atomgewicht, sich in auffälliger Weise ganzen Zahlen nähern; eine auf Grund hiervon von Prout (1815) geäusserte Hypothese, dass dieselben genau ganz-

H	He	Li	Be	B	C	. . . . .										N	O	F
1	4	7	9.1	11	12											14	16	19
	Ne	Na	Mg	Al	Si	. . . . .										P	S	Cl
	20	23	24.4	27.1	28.4											31.0	32.1	35.5
	A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
	40	39.1	40,1	44.1	48.1	51.2	52.1	55.0	56	58.7	59	63.6	65.4	70	72	75	79.2	80.0
	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
	82	85.4	87.6	89	90.6	94	96.0		102	103	106	107.9	112	114	119	120	127	126.9
	X	Cs	Ba	La	Ce													
	128	133	137.4	139	140													
				Yb		Ta	W		Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
				173		183	184		191	193	195	197.2	200.3	204.1	206.9	208		
					Th		U											
					232		238.5											

zahlige Vielfache des Atomgewichts des Wasserstoffs seien, ist zwar sicherlich falsch, aber doch bleibt als Tatsache bestehen, dass viele Elemente sich jener Hypothese mit einer Annäherung unterordnen, die unmöglich zufällig sein kann.

Den hier vorhandenen unverkennbaren Regelmässigkeiten nachzuspüren hat Rydberg (1886) unternommen und in einer kürzlich (Zeitschr. anorg. Chem. **14.** 66, 1897) veröffentlichten, sehr gründlichen Studie eine ganze Reihe auffallender Gesetzmässigkeiten aufgedeckt, die für eine künftige Fortentwicklung des periodischen Systems der Elemente zweifellos von hoher Bedeutung sind. Die Atomgewichte P lassen sich auf die Form bringen $P = N + D$, worin N eine ganze Zahl und D bei den Elementen mit kleinerem Atomgewicht klein gegen eins, immer aber sehr klein gegen N ist. Bezeichnet nun M eine ganze Zahl — Rydberg nennt sie die Ordnungszahl des Elements —, so besitzen die Grundstoffe mit ungeradem M ungerade Valenz und ungerade Werte von N der Form $N = 2M + 1$, die Grundstoffe mit geradem M aber gerade Valenz und gerade Werte von N der Form $N = 2M$. Die Werte von D, die sich auf Grund obiger Regeln ziemlich sicher ermitteln lassen, zeigen sich bei dieser Betrachtungsweise als ausgesprochen periodische Funktionen des Atomgewichts. Daraus ergibt sich der naheliegende Hinweis, dass man bei Untersuchungen über das periodische System anstatt der Atomgewichte die Werte von N oder besser vielleicht noch die damit ja einfach zusammenhängenden Werte von M, die Ordnungszahlen der Elemente, als unabhängige Veränderliche zu wählen hat. Verfährt man nach diesem Prinzip, so schwindet auch die Schwierigkeit, die das neu bestimmte Atomgewicht des Tellurs (127,6 anstatt 125) dem periodischen System bereitet. Nach der bisherigen Auffassung würde der Wert 127,6 das Tellur hinter das Jod, also an einen ganz hoffnungslosen Platz versetzen; nach Rydberg aber bleibt es mit $M = 60$, $N = 120$, $D = 7{,}6$ an der ihm zukommenden Stelle und der Wert von $D = 7{,}6$ passt sogar noch besser als $D = 5{,}0$ mit den D-Werten der angrenzenden Elemente. — Für Wasserstoff (Element mit ungerader Valenz) ist $M = 0$, was seine Ausnahmestellung gut charakterisiert. Auch Neon und Argon scheinen gut in das System zu passen, wenn man ihnen die Atomgewichte 20 bezw. 40 zuschreibt. — Dort, wo die Kurven, welche im Sinne des periodischen Gesetzes eine beliebige Eigenschaft E als Funktion von M ausdrücken, ein Maximum oder Minimum besitzen, ändert sich E natürlich nur wenig mit M, und da für die verschiedensten Eigenschaften solche Maxima oder Minima auf nahe benachbarte Stellen fallen, so entstehen Elemente von relativ geringer Verschiedenheit („Zwillingselemente" nach R. Lorenz, der hiefür, Zeitschr. anorg. Chem. **12.** 329, **14.** 103, 1897, eine Reihe Gesetzmässigkeiten dargelegt hat).

Weitere Bemerkungen über Regelmässigkeiten der Atomgewichte findet man bei Jul. Thomsen (Bull. Acad. Danemark vom 14. Dez. 1894) und bei M. Töpler (Ges. Isis Dresden 1896, Abh. 4).

Physikalische Eigenschaften der Elemente. Auch einige physikalische Eigenschaften stehen in einer mehr oder weniger deutlichen Beziehung zu den Atomgewichten. Eine oberflächliche Betrachtung lehrt bereits, dass die metallischen Elemente (mit Ausnahme der letzten Reihen) nur in den äusseren Vertikalkolumnen versammelt sind, und dass in den mittleren die Metalloide vorherrschen. Deutlich sind auch die Beziehungen zum Atomvolumen, d. h. dem Volumen in Kubikzentimeter, welches von einem g-Atom eines Elementes im festen Aggregatzustande eingenommen wird (L. Meyer, 1870), wie in beistehender Kurvenzeichnung sehr auffällig hervortritt (Fig. 17 auf nächstfolgender Seite).

Die höheren, recht lückenhaften Perioden sind nicht aufgenommen; eine periodische Veränderung des Atomvolumens ist unverkennbar; das Maximum desselben liegt bei den Alkalimetallen und das Minimum bei C, Al, Ni, Ru, Os. Aehnlich verhalten sich auch die Schmelzpunkte, wie die folgende Tabelle zeigt.

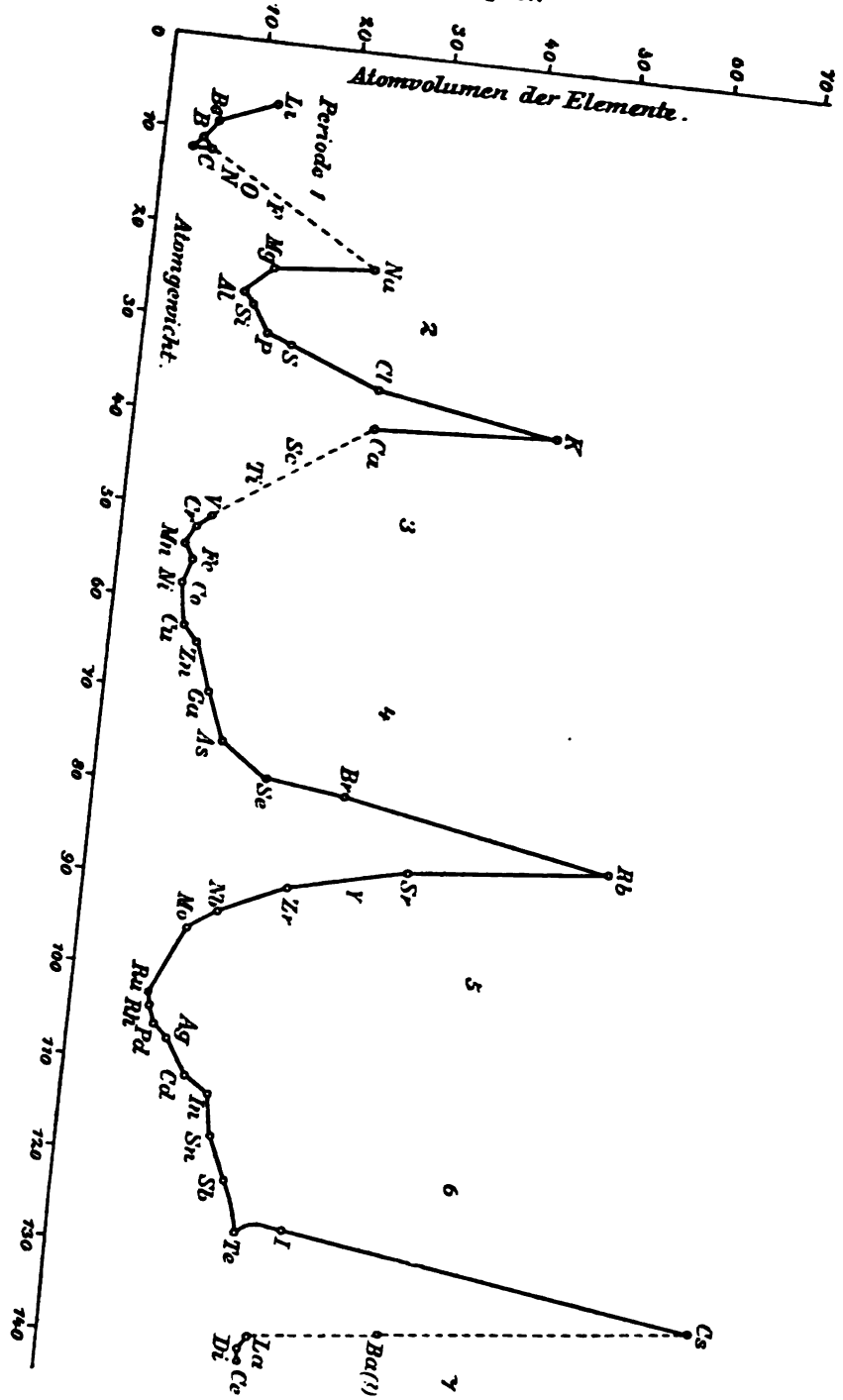
Schmelzpunkte der Elemente in absoluter Zählung (von —273° an).

n. g. bedeutet: nicht geschmolzen; s. h.: sehr hoch; s. n.: sehr niedrig; üb.: über; u.: unter; h. a.: höher als; n. a.: niedriger als; ferner beim Phosphor r.: rot; f.: farblos.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
H 13									
Li 453	Be üb. 1270	B s. h.	C n. g.	N 59	O 38	F s. n.			
Na 369	Mg 1070	Al 1000	Si s. h.	P r. 528 f. 317	S 388	Cl 171			
K 335	Ca h. a. Sr	Sc ?	Ti n. g.	V n. g.	Cr üb. 2270	Mn 2170	Fe 1977	Co 2070	Ni 1870
Cu 1355	Zn 691	Ga 303	—	As üb. 773	Se 490	Br 266			
Rb 311	Sr h. a. Ba	Y ?	Zr h. a. Si	Nb n. g.	Mo s. h.	—	Ru 2070	Rh 2270	Pd 1973
Ag 1241	Cd 591	In 449	Sn 503	Sb 700	Te 800	J 387			
Cs 299	Ba 1123	La Ce üb. 710 u. 1273	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	Ta n. g.	W s. h.	—	Os 2770	Ir 2220	Pt 2050
Au 1345	Hg 233	Tl 563	Pb 597	Bi 542	—	—			
—	—	—	Th ?	—	U s. h.	—			

Trägt man sich die Atomgewichte als Abszissen und die Schmelzpunkte als Koordinaten graphisch auf, so werden die vorhandenen Regelmässigkeiten noch deutlicher und man erhält eine wellenförmige Kurve, deren Maxima von den Elementen der vierten und fünften Vertikalreihe gebildet werden. Die S. 196 gezeichnete Kurve der Atomvolumina zeigt einen ähnlichen Verlauf, und der Vergleich beider Kurven ergibt, dass alle gasförmigen oder leicht schmelzbaren,

Fig. 17.


Atomvolumen der Elemente.
Atomgewicht.
Periode I
2
3
4
5
6
7
Li
Be
B
C
N
O
F
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
As
Se
Br
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
I
Cs
Ba(?)
La
Ce
Di

unter Rotglut flüssigen Elemente auf den aufsteigenden Aesten und in den Maximalpunkten der Volumkurve sich befinden; alle strengflüssigen oder für unsere Mittel unschmelzbaren Elemente liegen auf den absteigenden Aesten und in den Minimalpunkten der Kurve. Bei Vergleich der in einer Vertikalreihe stehenden, eine natürliche Familie bildenden Elemente ergibt sich, dass in den meisten dieser Gruppen mit wachsendem Atomgewicht der Schmelzpunkt zunimmt; doch zeigen die Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, ferner die Gruppe der Schwermetalle Zn, Cd, Hg, wahrscheinlich auch die der alkalischen Erdmetalle Be, Mg, Ca, Sr, Ba das entgegengesetzte Verhalten, wie überhaupt fast alle auf dem periodischen System fussende Gesetzmässigkeiten immer nur im grossen und ganzen Gültigkeit besitzen.

Von weiteren physikalischen Eigenschaften, die mehr oder weniger deutlich periodischen Charakters sind, seien erwähnt Kristallform (vgl. hiezu die S. 183 aufgeführten isomorphen Reihen, die deutliche Beziehungen zu den Vertikalkolumnen des periodischen Systems besitzen; ferner G. Linck, Zeitschr. physik. Chem. **19.** 193, 1896, Ortloff, ibid. 201), Dehnbarkeit, Wärmeausdehnung, Leitfähigkeit der Metalle für Wärme und Elektrizität, Bildungswärme der Oxyde und Chloride, magnetische und diamagnetische Eigenschaften, Refraktionsäquivalent der Elemente (vgl. über diese Eigenschaften Lothar Meyer, Moderne Theorien der Chemie, 1883, S. 144 ff.); ferner Härte der freien Elemente (Rydberg, Zeitschr. physik. Chem. **33.** 353, 1900), Volumänderung beim Schmelzen (M. Töpler, Wied. Ann. **53.** 343, 1894), innere Reibung der Salze in wässeriger Lösung (Jul. Wagner, Zeitschr. physik. Chem. **5.** 49, 1890), Farbe der Ionen (Carey Lea, Sill. Am. Journ. [3] **49.** 357, 1895), Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen (Bredig, Zeitschr. physik. Chem. **13.** 289, 1894) u.. s. w. Ueber die Beziehungen zwischen Lichtemission und Atomgewicht handelt der letzte Abschnitt dieses Kapitels.

Die Versuche, quantitative Gesetze auf diesem Gebiete ausfindig zu machen, sind bisher so gut wie resultatlos geblieben. Aber es ist zu bedenken, dass der Vergleich der Eigenschaften bisher stets auf willkürlich gewählte Bedingungen des Drucks und der Temperatur sich bezog, und dass schon aus diesem Grunde exakte Gesetze nicht zu erwarten sind; und wenn die Fähigkeit der Elemente, in verschiedenen Modifikationen aufzutreten, vielleicht viel allgemeiner sein sollte, als wir heute wissen, so läge eine weitere Willkür darin, dass wir die uns zufällig bekannten Modifikationen zum Vergleich heranziehen. So finden wir denn auch die deutlichsten Regelmässigkeiten bei den Atomvolumina der Elemente im festen Aggregatzustande, die sich, da das spezifische Gewicht fester Stoffe mit dem Druck, der Temperatur, ja selbst mit der Modifikation relativ wenig variiert, offenbar sicherlich unter annähernd vergleichbaren Bedingungen befinden.

Bedeutung des periodischen Systems für die Atomgewichtstabelle. Nachdem man in der Aufstellung des periodischen Systems zeitweise eine Entdeckung der grössten Bedeutung erblickt und weitgehende Betrachtungen über die Einheit der Materie daran knüpfen zu können geglaubt hatte, ist man in neuerer Zeit zu einer mehr nüchternen Auffassung der hier vorliegenden, zwar höchst beachtenswerten, aber noch vielfach verschleierten Gesetzmässigkeiten gelangt. Vielfach begegnet man gegenwärtig sogar einer offenbaren Unterschätzung, die allerdings dadurch leicht erklärlich wird, dass gerade

dies Gebiet, welches offenbar ein besonders hohes Maass von naturwissenschaftlichem Takt bei seiner Bearbeitung verlangt, mit Vorliebe der Tummelplatz dilettantischer Spekulationen geworden und dadurch ziemlich stark in Misskredit geraten ist. Umsomehr muss man es mit Freude begrüssen, dass eine besonnene und zielbewusste Forschung sich neuerdings dieses für die theoretische Chemie fundamentalen Gegenstandes anzunehmen beginnt.

Besonders wichtig ist das periodische System für die Feststellung der Atomgewichte. Denn wenn auch die bisher erkannten Gesetzmässigkeiten im einzelnen noch durchaus einer völlig überzeugenden, ausnahmslosen Gültigkeit entbehren, so stellen sie in ihrer Gesamtheit doch einen neuen schlagenden Beweis für die glückliche Wahl der ihnen zu Grunde liegenden Atomgewichte dar und bilden bei der Erforschung neuer oder wenig bekannter Elemente einen wichtigen Fingerzeig. Einerseits kann man aus den Analogieen, welche ein wenig bekanntes Element zu anderen besser erforschten zeigt, häufig mit grosser Sicherheit den Platz, welchen dasselbe im natürlichen Systeme einnimmt, und somit sein Atomgewicht ermitteln. So schwankte man beim Beryllium längere Zeit, ob sein Atomgewicht $9{,}08 = 2 \times 4{,}54$ oder $13{,}62 = 3 \times 4{,}54$ zu setzen sei; nur der erstere Wert ordnete dies Element zwanglos in das periodische System ein, und in der Tat wurde er, nachdem Nilson und Pettersson die Dampfdichte des Chlorberylliums bestimmt und so die Formel $BeCl_2$ höchst wahrscheinlich gemacht hatten, als der einzig mögliche anerkannt. Anderseits fordern gewisse unzweifelhafte Lücken, von denen einige durch die nach Aufstellung des periodischen Systems erfolgte Entdeckung des Scandiums, Galliums und Germaniums bereits ganz im Sinne des periodischen Gesetzes ausgefüllt sind, zum weiteren Suchen nach neuen Elementen auf; dass man das ungefähre chemische Verhalten noch zu entdeckender Elemente, sowie einige ihrer physikalischen Eigenschaften durch eine Art von Interpolation im voraus bestimmen kann, wie es von Mendelejeff bei den soeben angeführten Elementen mit Glück geschehen ist, muss als ein zweiter praktischer Erfolg der Erkenntnis von Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Grundstoffe und ihren Eigenschaften angesehen werden. Eng damit hängt zusammen, dass das periodische System dem Chemiker ein mnemotechnisches Hilfsmittel von der allergrössten Bedeutung für die Beherrschung des ungeheuren Tatsachenmaterials bietet. —

Am Schlusse dieses Abschnitts sei noch kurz betont, dass ausser den angeführten Gründen noch weitere vorhanden sind, die zu Gunsten der gegenwärtig angenommenen Atomgewichte sprechen; so haben die vielen neuerdings ausgeführten Bestimmungen von Molekulargewichten gelöster Stoffe niemals zu Ergebnissen geführt, welche mit den obigen Atomgewichten in Widerspruch sich befinden; man hat ferner zwar häufig bei mehratomigen Gasen Dissoziation in einfachere Moleküle oder in die Atome konstatieren können, niemals aber bei im Sinne der obigen Zahlen einatomigen Gasen u. s. w.

Spektra der Elemente. Am Schlusse dieses Kapitels drängt sich uns die Frage auf, auf welchem Wege man am meisten hoffen könnte, zu einem Einblick in die Natur und nähere Beschaffenheit der Atome zu gelangen, deren relative Gewichte zu bestimmen wir in diesem Kapitel eine Anzahl sicherer und verschiedenartiger Methoden kennen gelernt haben; von den physikalischen Eigenschaften dürften nun aber, soweit man die Sache zur Zeit übersehen kann, die Spektra der Elemente ganz hervorragende Berücksichtigung bei der Inangriffnahme des Problems verdienen.

Eine auch nur einigermassen eingehende Behandlung der spektralanalytischen Erscheinungen liegt natürlich weit ausserhalb des Rahmens unserer Aufgabe, die uns ja nur auf diejenigen Forschungen hinweist, welche allgemeinere Gesichtspunkte für die theoretische Behandlung der Chemie geliefert haben. So gross nun aber auch der praktische Nutzen gewesen ist, welchen die Spektralanalyse der Chemie, insbesondere durch ihre Hilfe bei der Entdeckung neuer Elemente, gebracht hat, so blieben die Hoffnungen doch bisher grossenteils unerfüllt, die der Theoretiker wohl darauf gesetzt hat. Aus diesem Grunde soll dieser Abschnitt nur eine knappe Uebersicht über die Emissionsspektra der Elemente liefern; auf die Absorptionsspektra organischer Verbindungen, dies zweite wichtige Gebiet der Spektralerscheinungen, werden wir im fünften Kapitel dieses Buches zu sprechen kommen.

Abgesehen von den sogenannten Lumineszenzerscheinungen, worunter man nach dem Vorschlage von E. Wiedemann[1]) die Fähigkeit gewisser Körper versteht, infolge äusserer Umstände, wie Belichtung (Photolumineszenz), elektrischer Entladung (Elektrolumineszenz der Gase), chemischer Prozesse (Chemilumineszenz), Kristallisierens (Kristallolumineszenz), schwachen Erwärmens (Thermolumineszenz), schon bei niederen Temperaturen leuchtend zu werden, verdankt die normale, d. h. die durch die Wärmebewegung der Moleküle erzeugte Lichtentwicklung, mit der wir uns im folgenden ausschliesslich beschäftigen werden, ihre Entstehung der hohen Temperatur des das Licht entsendenden Stoffes. Nach dem Draperschen Gesetze liefern alle festen und flüssigen Körper (in hinreichend dicken Schichten) mit zunehmender Temperatur ein an Strahlen kürzerer Wellenlängen immer reicher werdendes Licht, und zwar werden sie alle bei etwa 525° dunkelrotglühend, dann hellrotglühend und schliesslich weissglühend; betrachtet man das allmähliche Erglühen mit einem Spektroskop, so erscheint zuerst relativ intensiv das rote Ende des Spektrums, um sich mit zunehmender Temperatur immer mehr nach dem violetten Ende hin auszudehnen. Alle festen und flüssigen Körper liefern also ein kontinuierliches Spektrum: einzelne seltene Erden jedoch weisen, in hinreichend dünnen Schichten erhitzt, ein von einzelnen hellen Linien durchzogenes kontinuierliches Spektrum auf.

[1]) Wied. Ann. **34.** 449 (1888).

Charakteristisch verschieden verhalten sich die glühenden Gase, welche nur oder wenigstens vorwiegend Strahlen von ganz bestimmten Wellenlängen aussenden und daher ein aus einzelnen getrennten Lichtbändern gebildetes Spektrum liefern, welches man je nach Anzahl und Breite der einzelnen Lichtbänder als Bandenspektrum oder als einfaches Linienspektrum bezeichnet. Auf der Tatsache, dass unter gegebenen Bedingungen des Druckes und der Temperatur jedem Gase ein ganz bestimmtes und in hohem Maasse charakteristisches Emissionsspektrum zukommt, beruht die Emissionsspektralanalyse [1]), deren Einführung in die Wissenschaft (1860) das unsterbliche Verdienst von Bunsen und Kirchhoff ist, und deren erste Frucht die Entdeckung einer Anzahl neuer Elemente war. Zur spektralanalytischen Untersuchung ist es demgemäss erforderlich, die betreffende Substanz in den Zustand eines glühenden Gases zu bringen; bei leicht flüchtigen Stoffen, wie den Salzen der Alkalien, genügt die Flamme eines Bunsenbrenners; bei schwerer flüchtigen bedient man sich je nach Umständen des Knallgasgebläses, des elektrischen Funkens oder des elektrischen Kohlenbogens. Auf der auswählenden Emission der glühenden Gase beruht bekanntlich die bei so vielen optischen Versuchen erforderliche Erzeugung monochromatischen Lichtes. Uebrigens sei betont, dass scharfe Linienspektra den Gasen nur bei grosser Verdünnung eigentümlich zu sein scheinen; mit zunehmendem Druck verbreitern sich die Linien, ja es können dann Gase sogenannte kontinuierliche Spektra geben; nach Frankland (1868) ist z. B. das Spektrum von Wasserstoffgas, welches bei einem Druck von 20 Atmosphären in Sauerstoff verbrennt, ein kontinuierliches.

Dass jede Molekülgattung, ob isoliertes Atom oder chemische Verbindung, ihr eigentümliches Spektrum besitzt, kann nicht bezweifelt, aber die Frage, welcher Molekülgattung ein beobachtetes Spektrum entspricht, nur selten mit Sicherheit beantwortet werden. Die Schwierigkeiten, auf welche man hier stösst, bestehen hauptsächlich darin, dass über den Molekularzustand eines glühenden Gases Sicheres schwer zu ermitteln ist, dass derselbe bei hohen Temperaturen, wo die Reaktionsfähigkeit der Stoffe wahrscheinlich eine sehr gesteigerte, sicherlich aber eine total veränderte ist, häufig ein sehr komplizierter sein wird, und dass wir demgemäss bei Vergasung einer Verbindung oder selbst eines Elementes höchstwahrscheinlich ein Spektrum beobachten, welches aus der Uebereinanderlagerung von zu verschiedenen Molekülgattungen gehörigen sich zusammensetzt. Besonders dürften die Dissoziationserscheinungen, die nach allem, was wir darüber wissen, bei hoher Temperatur viel häufiger sind, als unter gewöhnlichen Umständen, eine wichtige Rolle spielen; in vielen Fällen werden gewiss

---

[1]) Vgl. über Spektralanalyse besonders die vortreffliche Uebersicht von Kayser im Handbuch der Physik von Winkelmann, Breslau 1894, Bd. II S. 390—450. Von neueren Werken sei ferner auf die eingehende Literaturzusammenstellung in Landauer, Spektralanalyse, Braunschweig 1896, hingewiesen.

durch Reaktion der verflüchtigten Substanz mit den Flammengasen oder der atmosphärischen Luft neue Molekülgattungen in vielleicht nur äusserst geringer Menge, aber in bei der ganz enormen Empfindlichkeit des Spektroskops gerade für Linienspektra hinreichendem Maasse entstehen, um deutlich erkennbare Linien zu liefern. — Die Vermutung ist geäussert worden, dass einzelne Atome Linienspektra, Atomkomplexe aber Bandenspektra liefern.

Gesetzmässigkeiten in der Verteilung der Spektrallinien der Elemente. Da es kaum einem Zweifel unterliegen kann, dass das Emissionsspektrum auf das innigste mit der Konfiguration und dem Schwingungszustande der Moleküle und Atome einer leuchtenden Substanz zusammenhängt, so darf man von einem Einblick in die Gesetze, nach welchen einerseits bei einem gleichen Stoffe die Linien im Spektrum sich verteilen, und anderseits diese Verteilung von Stoff zu Stoff variiert, vielleicht am ehesten weiteren Aufschluss über die Fragen nach der Beschaffenheit und dem Bewegungszustande der Atome erhoffen. Wenn man nun auch zur Zeit von einer tieferen Erkenntnis der hier vorhandenen Gesetzmässigkeiten weit entfernt ist, so liegen doch bereits höchst beachtenswerte Anfänge vor, die zur weiteren Verfolgung des Zieles anspornen.

Den grössten Erfolg hat man bisher bei der Berechnung der Linien des sogenannten ersten Wasserstoffspektrums erzielt, das man z. B. mittels einer Geisslerschen Röhre erhält, in welcher der Druck nicht zu gering sein darf. Die ganz einzig dastehende Einfachheit im Bau dieses Spektrums scheint diesem Elemente eine Ausnahmestellung zu geben, die ja auch im periodischen System oben deutlich zum Ausdruck kam. Wie nämlich Balmer[1]) entdeckte, kann man die Wellenlängen λ jener Linien nach der einfachen Formel

$$\lambda^{-1} = A\,(1 - 4m^{-2}) \text{ oder } \lambda = \frac{1}{A} \cdot \frac{m^2}{m^2 - 4}$$

mit sehr grosser Genauigkeit berechnen. λ^{-1} bedeutet die Schwingungszahl, für m sind sukzessive die ganzen Zahlen 3, 4, 5 u. s. w. einzuführen.

Setzt man in dieser Formel den Wert der Konstanten $\frac{1}{A} = 3647{,}20$, so berechnet man für die danebenstehenden Werte von m die folgenden Wellenlängen:

[1]) Wied. Ann. **25.** 81 (1885).

Wasserstoffspektrum.

Linie	m	berechnet	beobachtet	Differenz
Hα	3	6564,96	6564,97	0,0
Hβ	4	4862,93	4862,93	0.0
Hγ	5	4341,90	4342,00	+ 0,1
Hδ	6	4103,10	4103,11	0,0
Hε	7	3971,40	3971,40	0,0
Hζ	8	3890,30	3890,30	0,0
Hη	9	3836,70	3836,80	+ 0,1
Hϑ	10	3799,20	3799,20	0,0
Hι	11	3771,90	3771,90	0,0
Hκ	12	3751,40	3751,30	— 0,1
Hλ	13	3735,60	3735,30	— 0,3
Hμ	14	3723,20	3722,80	— 0,4
Hν	15	3713,20	3712,90	— 0,3

Die unter „beobachtet" verzeichneten Wellenlängen sind (in zehnmillionstel Millimeter ausgedrückt) neueren Messungen von Ames[1]) entnommen; der Anschluss der nach Balmers Formel berechneten Wellenlängen an die Beobachtung ist ausgezeichnet.

Mit dem sogenannten „zweiten Wasserstoffspektrum", welches aus zahlreichen feinen Linien besteht und einer niederen Temperatur zu entsprechen scheint, hat obige Formel keinen Zusammenhang; es liegt die Vermutung nahe, dass die beiden Linienspektren zu verschiedenen Molekularzuständen des Wasserstoffs gehören. Möglicherweise erschwert der Umstand, dass auch die Spektren anderer Elemente durch Uebereinanderlagerung mehrerer zu verschiedenen Molekularzuständen gehörigen entstanden sind, und dass ihre Trennung nicht wie beim Wasserstoff, wo man das erste Spektrum gesondert erhalten kann, von selbst sich ergibt, die Entdeckung weiterer derartiger Gesetzmässigkeiten.

Was die Beziehungen zwischen den Spektren verschiedenartiger Elemente anlangt, so wies Lecoq de Boisbaudran (1869) darauf hin, dass die Spektra der Alkalimetalle sich umsomehr nach dem roten Ende des Spektrums verschieben, je grösser ihr Atomgewicht ist. Neuerdings sind von Kayser und Runge[2]) die Spektra einer Anzahl Metalle, die im galvanischen Kohlenbogen verdampft wurden, mittels Rowlandscher Konkavgitter photographisch fixiert und die Wellenlängen ihrer Linien bis auf zirka ein hundertmillionstel

[1]) Phil. Mag. (5) **30.** (1890); vgl. auch Cornu, Journ. de phys. [2] **5.** 341 (1886).

[2]) Wied. Ann. **41.** 302 (1890), **43.** 385 (1891); ausführlicher in den Abh. der Berl. Akad. von 1890, 1891 u. 1892; eine Zusammenstellung der Ergebnisse findet man in dem S. 200 zitierten Abschnitt in Winkelmanns Handbuch der Physik. — Erwähnt sei noch, dass Rydberg unabhängig von Kayser und Runge ähnliche Anschauungen ermittelte, vgl. Svenska Akad. Handl. **23.** (1889—1891); Wied. Ann. **50.** 629 (1893); Astrophysical Journ. **6.** 233 (1897).

Millimeter genau festgestellt. Dabei zeigte sich, dass sich die Linien mittels der Formel

$$\lambda^{-1} = A - Bm^{-2} - Cm^{-4}$$

ziemlich gut berechnen lassen; die Formel ist eine Verallgemeinerung der Balmerschen, doch gibt sie, trotzdem sie zwei Konstanten mehr enthält, die an Metallen angestellten Beobachtungen nicht ganz mit der gleichen Vorzüglichkeit wieder, wie es beim Wasserstoff der Fall war. Ausserdem war es nicht möglich, durch eine derartige Formel das Spektrum eines Metalls wiederzugeben, sondern es musste eine Zerlegung in eine Anzahl Serien erfolgen, für die dann einzeln die Werte der Konstanten A, B, C zu berechnen waren. Ferner ergab sich, dass bei den Elementen der ersten Mendelejeffschen Gruppe die Serien (jedes Element hat deren mehrere) nicht aus Linien, sondern aus Linienpaaren bestehen. Kayser und Runge unterscheiden diese Serien als: 1. Hauptserie. Ihre Paare sind die stärksten Linien des Spektrums und leicht umkehrbar, d. h. bei genügender Dichte des Dampfes erscheinen sie dunkel. — 2. Erste Nebenserie. Starke, sehr unscharfe Linienpaare mit untereinander gleicher Schwingungsdifferenz. — 3. Zweite Nebenserie. Schwächere, aber schärfere Linienpaare mit untereinander gleicher Schwingungsdifferenz (derselben wie bei 2). Dieselbe Schwingungsdifferenz besitzt auch das erste existierende Paar der Hauptserie, so dass diese Differenz die wichtigste spektroskopische Konstante des betreffenden Elementes ist, die, wie wir gleich sehen werden, mit seinem Atomgewichte in Beziehung zu stehen scheint. Die Hauptserie wurde nur bei den Alkalimetallen gefunden, alle anderen Elemente scheinen nur Nebenserien zu besitzen. Im Spektrum des Baryums wurden keine Serien gefunden, das des Lithiums besteht nur aus einfachen Linien.

Die Elemente, welche zur gleichen Vertikalkolumne des periodischen Systems (S. 189) gehören, besitzen eine offenbare Analogie im Bau ihrer Spektra, wenigstens ist dies für die ersten beiden Gruppen und einen Teil der dritten festgestellt; für die folgenden ist nur wenig bekannt. Scheidet man jede dieser drei Gruppen in die beiden Abteilungen chemisch besonders nahestehender Elemente, so haben wir: I. Li, Na, K, Rb, Cs; II. Cu, Ag; III. Mg, Ca, Sr; IV. Zn, Cd, Hg; V. Al, In, Tl, und innerhalb dieser Gruppen ist, wie besonders aus umstehender Tabelle ersichtlich, die Analogie besonders gross. Innerhalb jeder dieser Abteilungen verschiebt sich das Spektrum mit wachsendem Atomgewichte nach Rot, von einer Abteilung zur folgenden indessen stark nach der Seite der kürzeren Wellen. Die obwaltenden Regelmässigkeiten erkennt man am besten aus der Betrachtung der Zahlenwerte folgender Tabelle, welche die (mit 10^8 multiplizierten) Zahlenwerte der Konstanten A, B und C für die Nebenserien enthält, und zwar beziehen sich die Zahlen auf die erste Linie jedes Paares oder Triplets.

	Erste Nebenserie			Zweite Nebenserie			ν	$\frac{\nu}{a^2}$
	A	B	C	A	B	C		
Li	28 587	109 625	1 847	28 667	122 391	231 700	—	—
Na	24 475	110 065	4 148	24 549	120 726	197 891	17	325
K	21 [illegible]	114 450	111 146	22 021	119 363	62 506	57	381
Rb	20 939	121 193	134 616	—	—	—	234	322
Cs	19 743	122 869	305 824	—	—	—	545	309
Cu	31 592	131 150	1 085 060	31 592	124 809	440 582	249	622
Ag	30 712	130 621	1 093 823	30 696	123 788	394 303	921	794
Mg	39 796	130 398	1 432 090	39 837	125 471	518 781	41	713
Ca	33 919	123 547	961 696	34 041	120 398	346 067	102	638
Sr	31 031	122 328	837 473	—	—	—	394	517
Zn	42 945	131 641	1 236 125	42 955	126 919	532 850	386	918
Cd	40 755	128 635	1 289 619	40 797	126 146	555 137	1159	929
Hg	40 159	127 484	1 252 695	40 218	126 361	613 268	4633	1161
Al	48 308	156 662	2 505 331	48 245	127 527	687 819	112	1534
In	44 515	139 308	1 311 032	44 535	126 766	643 584	2213	1721
Tl	41 542	132 293	1 265 223	41 506	122 617	790 683	7795	1879

Die Betrachtung obiger Zahlen lehrt zunächst, dass die Werte von A, welche den Schwingungszahlen für $m = \infty$, oder, wie man sich auch ausdrücken darf, dem Grenzwert der Schwingungszahlen entsprechen, innerhalb einer Reihe homologer Elemente mit dem Atomgewicht abnehmen; d. h. die Serien verschieben sich mit wachsendem Atomgewicht nach dem roten Ende des Spektrums zu.

Die Werte von B und C sind für Linien eines Paares oder Triplets von Linien, die zur gleichen Serie gehören, nahe die gleichen. Der Vergleich der B-Werte für verschiedene Elemente lehrt, dass dieselben relativ wenig variieren; besonders diejenigen der zweiten Nebenserie sind von einer sehr bemerkenswerten Konstanz.

Die oben besprochene gleiche Schwingungsdifferenz aller Paare resp. diejenige der beiden ersten Linien der Triplets der beiden Nebenserien ν befindet sich in der vorletzten Kolumne, und in der letzten Kolumne ist dieser Wert angeführt, dividiert durch das Quadrat des Atomgewichts a. Innerhalb jeder der fünf Abteilungen ist derselbe annähernd konstant, d. h. die Weite der Paare und Triplets, gemessen durch die Schwingungsdifferenz, ist innerhalb jeder Abteilung angenähert dem Quadrate des Atomgewichts proportional.

Auch im Spektrum des Sauerstoffs und Schwefels haben sich Serien von dem Charakter der Nebenserien gefunden; die einzelnen Linien der Serien waren Tripletten.

Bei den Bandenspektren der Metalloide sind ebenfalls gewisse, den obigen zum Teil verwandte Regelmässigkeiten aufgefunden

worden. Wie nämlich Deslandres[1]) fand, lässt sich (annähernd) die Verteilung der Banden durch die Formel

$$\lambda^{-1} = A + Bm^2$$

ausdrücken, worin m wiederum die Ordnungszahl, A und B Konstanten bedeuten, die für die betreffende Serie des Elementes charakteristisch sind. λ bedeutet die Wellenlänge einer bestimmten, charakteristischen Linie der Bande, die als ihr Repräsentant zu gelten hat. Auch für die Verteilung der Linien innerhalb der einzelnen Banden bewährt sich (annähernd) das gleiche Gesetz

$$\lambda^{-1} = a + bm^2,$$

worin a und b wiederum Konstante sind. Setzt man $m = 0$, so erhält man die Grundschwingung der Bande, die von Deslandres als die oben erwähnte, zur Charakterisierung der Bande geeignete Linie gewählt wird. Das letztere Gesetz bedingt es, dass die einzelnen, zur gleichen Serie gehörigen Banden eines Elementes deutliche Aehnlichkeit bezüglich der Zahl ihrer Maxima und Minima der Helligkeit, sowie der Abstände und Anordnung letzterer aufweisen, während das erstere für die Anordnung der Banden eine ähnliche Regelmässigkeit fordert, wie wir sie bei den Linienspektren der Metalle antrafen[2]).

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, gilt also ganz allgemein der Satz: je weiter man sich dem violetten (brechbareren) Ende des Spektrums nähert, um so dichter drängen sich die Linien aneinander, und im Ultraviolett ist der Linienreichtum fast regelmässig am grössten.

Nach Riecke[3]) lässt sich der Unterschied zwischen den Linien- und Bandenspektren dahin präzisieren, dass im ersten Falle die Schwingungszahlen der Serien eine einfache Reihe bilden, wie etwa diejenigen einer Saite oder eines Klangstabes und dass also die betreffenden Wellen durch Schwingungen der Atome oder Moleküle nach Art lineärer Gebilde erzeugt werden, während die Schwingungen der Moleküle beim Bandenspektrum durch drei verschiedene voneinander unabhängige Bedingungen bestimmt werden und daher den Schwingungen räumlich ausgedehnter Körper analog sind.

II. Kapitel.

Die kinetische Theorie der Moleküle.

Allgemeines. Nachdem wir im vorangehenden Kapitel uns mit den Eigenschaften der Atome beschäftigt haben, die wir als die Bausteine ansehen, durch deren Zusammenfügung das Molekül entsteht,

[1]) Compt. rend. **104.** 972 (1887), **106.** 842 (1888), **110.** 748 (1890), **112.** 661 (1891); Ann. chim. phys. (6) **14.** 5 (1888); Journ. de phys. (2) **10.** 276 (1890).

[2]) Kayser und Runge fanden annähernd diese Regeln beim Kohlenstoff bestätigt (Abhandl. d. Berl. Akad. 1899).

[3]) Lehrbuch d. Physik, II. Aufl. Bd. 1 S. 518 u. 520 (1903).

wollen wir in diesem und den nachfolgenden Kapiteln uns eine Vorstellung von den Gebäuden zu verschaffen suchen, die aus jenen Bausteinen sich bilden. Wir wollen uns nicht verhehlen, dass wir damit aufhören, in engster Beziehung zur Erfahrung zu bleiben; gewiss wäre es angängig, auch ohne derartige Spekulationen unter der sicheren Führung der Thermodynamik ein Lehrgebäude der theoretischen Chemie zu errichten, allein dann würde uns manche wichtige Erkenntnis verborgen bleiben. „Gewiss ist es ein Vorzug, dass die Gesetze der mechanischen Wärmetheorie, gerade weil sie auf keiner der Hypothesen über die Zusammensetzung der Körper beruhen, unumstössliche Wahrheiten enthalten. Sollte man sich jedoch dadurch von einer eingehenderen Untersuchung nach dem Wesen der Körper abhalten lassen können, aus Scheu den Kreis der unumstösslichen Wahrheiten verlassen zu müssen, so würde man sich mutwillig einen Weg zu neuen Wahrheiten verschliessen [1])."

Zwei unter sich sehr verschiedene Wege führten zu bestimmten Vorstellungen über die Welt der Moleküle. Einerseits suchte man aus rein mechanischen Prinzipien manche Eigenschaften der Moleküle und dadurch gleichzeitig auch die der aus ihnen gebildeten Substanz abzuleiten. Es war dies Verfahren ursprünglich rein deduktiver Natur; aber beim weiteren Ausbau dieser Methode, als es galt, die Eigenschaften des Stoffes mit denen der Moleküle in immer engeren Zusammenhang zu bringen, musste man auch hier, wie überall in der Naturwissenschaft, induktiv zu Werke gehen. Den grössten Erfolg dieser Forschungsmethode haben wir wohl darin zu erblicken, dass sie uns das Wesen der Wärme durch einfache mechanische Vorstellungen verständlich macht.

Anderseits führte die Beschäftigung mit den zahllosen Kohlenstoffverbindungen zu eingehenden Betrachtungen über die Anordnung der Atome im Moleküle; bald gewannen allmählich die anfangs unbestimmten Vermutungen greifbare Gestalt und unterstützten die Arbeit des Experimentators so wirkungsvoll, dass jede Furcht, man ergehe sich in allzu kühnen Hypothesen, angesichts der unleugbaren Erfolge, zu denen sie führten, gegenstandslos werden musste; so entstand die Strukturchemie und ihre konsequente Fortsetzung, die Stereochemie.

Wir werden uns in diesem Kapitel mit der mehr physikalischen Seite der Molekulartheorie beschäftigen, wobei jedoch angesichts des knappen Raumes nur das für unsere Zwecke Wichtigste zur Sprache gelangen soll. Historisch sei hier noch bemerkt, dass bereits 1740 Daniel Bernoulli im Wesen die heute allgemein angenommene kinetische Vorstellung über die Beschaffenheit der Gase sich gebildet hatte, dass aber erst 1845 J. J. Waterston der Londoner Royal Society eine Abhandlung vorlegte, die eine sehr glückliche und erfolg-

[1]) van der Waals, Kontinuität des gasf. u. flüss. Zustandes, S. 119. Leipzig 1881.

reiche Ausbildung der kinetischen Gastheorie enthielt. Leider blieb die Abhandlung damals ungedruckt und erst in neuester Zeit veranlasste Lord Rayleigh, der sie im Archive auffand, ihre Veröffentlichung[1]). So kam es denn, dass 1856 Kroenig und 1857 Clausius im wesentlichen die gleichen Ansichten unabhängig entwickelten. Nachdem so die Grundgedanken klar erfasst waren, beteiligten sich Clausius, Maxwell, Boltzmann, O. E. Meyer, van der Waals u. a. erfolgreich am weiteren Ausbau der Theorie.

Wegen Literatur vergleiche O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877, 2. Aufl. 1895, in welchem Werk auf leicht verständliche Darstellung und Prüfung an der Erfahrung Gewicht gelegt wird; ferner in erster Linie Boltzmann, Gastheorie I u. II, Leipzig 1895 und 1898, woselbst der Schwerpunkt auf exaktester Durcharbeitung und Begründung der Fundamentalhypothesen ruht; ferner das leider unvollständig gebliebene vortreffliche Werk von Clausius, Mechanische Wärmetheorie III, Braunschweig 1889—1891.

Kinetische Theorie der Gase. Diese Theorie, welche den ersten erfolgreichen Versuch darstellt, um aus durch Einfachheit und Anschaulichkeit ausgezeichneten Voraussetzungen über das Wesen der Moleküle eine Anzahl stofflicher Eigenschaften der Materie zu erklären, geht von den Annahmen aus, dass die Moleküle eines Gases eine zwar ausserordentlich kleine, aber immerhin eine gewisse endliche Ausdehnung besitzen, so dass der von den Molekülen selber (oder ihrer Wirkungssphäre) eingenommene Raum klein gegen das vom Gase als Ganzem erfüllte Volumen ist. Die Moleküle befinden sich demgemäss in einem im Vergleich zu ihrer Ausdehnung sehr grossen Abstand voneinander und üben daher im allgemeinen aufeinander keine merklichen Kräfte aus; nur wenn sie einander sehr nahe kommen, treten abstossende Kräfte auf, welche alsbald zu einer gegenseitigen Entfernung führen, oder, mit anderen Worten, die Moleküle verhalten sich beim Zusammenstoss wie absolut elastische Körper.

Betrachten wir die Bahn eines beliebig herausgegriffenen Moleküls; dasselbe wird sich, weil es nicht dem Einflusse irgend welcher Kräfte unterworfen ist, mit einer gewissen, gleichförmigen Geschwindigkeit bewegen, bis es mit einem anderen Moleküle kollidiert. Bei dem Abprall von diesem wird es im allgemeinen mit einer an Richtung und Grösse veränderten gleichförmigen Geschwindigkeit davonfliegen, bis wieder ein Zusammenstoss erfolgt u. s. f. Die Bahn des betrachteten Moleküls wird also eine zickzackförmige sein, deren einzelne geradlinige Bestandteile mit wechselnden, d. h. um einen gewissen Mittelwert schwankenden Geschwindigkeiten durchlaufen werden. Ebenso wird die Ausdehnung dieser frei, d. h. ohne Zusammenstoss mit einem anderen Molekül, durchlaufenen Strecken, der sogenannten „freien Weglängen", einem fortwährenden Wechsel unterliegen, jedoch unter konstant erhaltenen äusseren Umständen ebenfalls

[1]) Phil. Trans. 183. 1 (1892).

um einen gewissen Mittelwert, „die mittlere freie Weglänge", schwanken.

Die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung eines einzelnen Moleküls beträgt $\frac{m}{2} u^2$, wenn wir mit m seine Masse und mit u^2 sein mittleres Geschwindigkeitsquadrat bezeichnen; ausser der Energie der fortschreitenden Bewegung aber wird das Molekül noch eine gewisse innere Energie besitzen, welche durch die lebendige Kraft der Rotationsbewegung des Moleküls sowie durch diejenige der Schwingungen gegeben ist, welche die das Molekül bildenden Atome in ihm vollführen. Auch von der inneren Energie eines Moleküls haben wir anzunehmen, dass sie keinen konstanten Betrag besitzt, sondern im Laufe der Zeit um einen gewissen Mittelwert variiert.

Der Druck, unter welchem ein abgeschlossenes Gasvolum steht und welchen dieses umgekehrt auf die Wände des einschliessenden Gefässes ausübt, lässt sich aus den Grundannahmen ohne weiteres verstehen und berechnen. Er wird hervorgebracht durch die Stösse der an die Gefässwand anprallenden und von ihr zurückgeworfenen Gasmoleküle, und es ist sofort evident, dass er unter sonst gleichen Umständen der Zahl dieser Stösse, letztere aber wiederum der Menge der in der Volumeinheit befindlichen Moleküle oder der Dichte des Gases proportional sein wird. Dies besagt aber nichts anderes, als dass der von einer eingeschlossenen Gasmasse ausgeübte Druck dem von ihr eingenommenen Raume umgekehrt proportional sein muss, womit das Boyle-Mariottesche Gesetz (S. 41) erklärt ist.

Zur quantitativen Berechnung des Druckes denken wir uns in einem Würfel, dessen Inhalt der Volumeinheit und dessen Seitenflächen demgemäss je der Flächeneinheit gleich sind, eine beliebige Menge eines einheitlichen Gases eingeschlossen. Die Masse eines einzelnen Moleküls sei m, ihre Anzahl N; dann bedeutet

$$mN = \rho$$

die Dichtigkeit des Gases.

Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der Moleküle u^2 wird, wie sofort zu übersehen, für den ausgeübten Druck massgebend sein; denn von ihm hängt sowohl die Wucht wie auch die Häufigkeit des Anpralls der Gasmoleküle ab. Ein Molekül, welches senkrecht gegen eine der Würfelflächen anstösst, wird von dieser mit der gleichen, aber der Richtung nach entgegengesetzten Geschwindigkeit reflektiert und erhält somit die entgegengesetzte Bewegungsgrösse; letztere erfährt also seitens der Wand die Aenderung

$$2mu.$$

Bezeichnet nun ν die Anzahl Moleküle, welche in der Zeiteinheit an eine Würfelfläche anprallen, so berechnet sich der auf die Flächeneinheit ausgeübte Druck zu

$$p = 2mu\nu.$$

Um ν zu finden, denken wir uns die unregelmässige Bewegung

der Moleküle einen Augenblick geordnet; sie mögen während desselben alle die gleiche Richtung besitzen und zwar senkrecht zu einer der Seitenflächen unseres Würfels sich mit der mittleren Geschwindigkeit u bewegen; dann berechnet sich während dieses Augenblicks die Zahl der Moleküle, welche bei konstant erhaltenen äusseren Umständen an die Wand anprallen würde, einfach zu

$$Nu$$

und man übersieht, dass während desselben die betreffende Seitenfläche allein den vom Gase ausgeübten Gesamtdruck zu ertragen hat. Dieser Gesamtdruck verteilt sich nun aber bei der tatsächlich stattfindenden Bewegung auf alle sechs Seitenflächen [1]); es wird also in Wirklichkeit ν nur

$$\nu = \frac{Nu}{6}$$

und der gesuchte Druck somit

$$p = \frac{1}{3} Nmu^2 = \frac{1}{3} \rho u^2$$

betragen.

Aus dieser Gleichung lässt sich die Geschwindigkeit der Moleküle u für jede Gasart berechnen. Betrachten wir z. B. bei 0° eine unter Atmosphärendruck in einem Kubikzentimeter abgeschlossene Wasserstoffmenge, so beträgt das Gewicht derselben 0,00008988 g und der auf ein Quadratzentimeter von ihr ausgeübte Druck 1033,3 g-Gewichte, oder $1033{,}3 \times 980{,}6$ absolute Einheiten (980,6 = Erdbeschleunigung).

Wir finden also

$$u_0 = \sqrt{\frac{3 \times 1033{,}3 \times 980{,}6}{0{,}00008988}} = 183900 \frac{\text{cm}}{\text{sec.}}.$$

Die Wasserstoffmoleküle bewegen sich hiernach mit Geschwindigkeiten, die um den ganz enormen Mittelwert von 1,84 km pro Sekunde schwanken; für andere Gase finden wir, weil nach Avogadros Regel ρ dem Molekulargewichte M proportional ist

$$u_0 = 183900 \sqrt{\frac{2{,}016}{M}} \frac{\text{cm}}{\text{sec.}} = \frac{261100}{\sqrt{M}}.$$

Vom Drucke ist u unabhängig; mit der Temperatur nimmt u zu und zwar ist, da p der absoluten Temperatur proportional ist, auch $\frac{m}{2} u^2$, d. h. die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung, der absoluten Temperatur proportional, und umgekehrt ist die mittlere kinetische Energie der Moleküle eines Gases ein Maass der Temperatur.

Diese Auffassung (Definition) der Temperatur hat zu einer ganz neuen Vorstellung über das Wesen der Wärme überhaupt geführt.

[1]) Diese Schlussweise bedarf strenggenommen einer näheren Begründung vgl. darüber das S. 207 zitierte Werk von Boltzmann.

Der Wärmeinhalt eines Körpers, gleichgültig in welchem Aggregatzustande er sich befindet, wird im Sinne der kinetischen Anschauungen durch die Gesamtsumme der kinetischen Energie seiner Moleküle repräsentiert; die kinetische Energie setzt sich zusammen aus der fortschreitenden Energie der Moleküle (oder richtiger ihres Schwerpunktes) und ihrer inneren Energie, welche aus der lebendigen Kraft etwaiger Rotationsbewegungen des gesamten Moleküls, sowie besonders aus derjenigen der Schwingungen besteht, die die Atome im Molekülverbande ausführen. Wahrscheinlich ist nicht nur bei Gasen, sondern bei allen Körpern der erste Teil der absoluten Temperatur proportional. Beim absoluten Nullpunkt (— 273°) würde hiernach jede Bewegung der Moleküle aufhören, die Materie verfiele hier dem Wärmetode.

Die ungeordnete Bewegung der Moleküle, welche den Wärmeinhalt eines Stoffes ausmacht, ist also prinzipiell nicht verschieden von der geordneten Bewegung eines Körpers, z. B. einer Bewegung, bei welcher alle Moleküle desselben in gleicher Richtung und mit gleicher Geschwindigkeit im Raum sich verschieben, und der Körper somit als Ganzes sich bewegt. Allein vom rein praktischen Standpunkte aus, nämlich wenn die Aufgabe an den Experimentator herantritt, die kinetische Energie von in geordneter oder in ungeordneter Bewegung befindlicher Materie zur Arbeitsleistung zu verwenden, finden wir einen sehr beachtenswerten Unterschied. Denken wir uns einem beliebigen Körper in zweierlei Formen kinetische Energie zugeführt, zunächst in Form geordneter Bewegung, wodurch derselbe als Ganzes eine bestimmte fortschreitende oder Rotationsgeschwindigkeit erhält, zweitens in Form ungeordneter Bewegung (Wärme), wodurch die einzelnen Moleküle des Körpers nach Grösse und Richtung wechselnde, fortschreitende und Rotationsgeschwindigkeit erlangen oder, mit anderen Worten, seine Temperatur um einen bestimmten, von seiner spezifischen Wärme abhängigen Betrag gesteigert wird. Es bietet keine Schwierigkeit, den ersten Betrag an Energie dem Körper zu nehmen und zu einer beliebigen Arbeitsleistung oder zur Erwärmung eines anderen Stoffes oder seiner selbst zu verwenden; allein es ist für die gegenwärtige menschliche Experimentierkunst eine unlösbare Aufgabe, die gesamte Energie der ungeordneten Bewegung zu beliebiger Arbeitsleistung zu verwenden, sie etwa vollständig in Energie fortschreitender Bewegung eines anderen Körpers zu verwandeln. Wohl wäre die Aufgabe leicht lösbar für ein Wesen, welches den Molekülen einzeln in gleicher Weise seine Bewegungsenergie entziehen könnte, wie wir es bei einem für unsere Operationen hinreichend grossen Körper, nicht aber bei einem unseren Sinnen nicht wahrnehmbaren Moleküle im stande sind. Entziehen wir wieder durch Abkühlen mittels geeigneter Zwischenkörper dem ursprünglichen Körper die zugeführte Wärme, so gelingt es allerdings wenigstens teilweise, dieselbe in Energie der fortschreitenden Bewegung umzusetzen. Wir gelangen also auf diesem Wege mit Hilfe der kinetischen Betrachtungsweise zu einer anschaulichen Vorstellung über die

gegenseitige Verwandelbarkeit von Wärme und äusserer Arbeit, und wie der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, nämlich die Unzerstörbarkeit der Energie und Aequivalenz von Wärme und Arbeit, unmittelbar aus der durch die kinetische Anschauungsweise gegebenen Auffassung der Wärme als kinetischer Energie sich ergibt, so führt uns der wesentliche Unterschied, welcher (nach dem gegenwärtigen Stande der Experimentierkunst wenigstens) bei der Verwertung kinetischer Energie geordneter (makroskopischer) und ungeordneter (molekularer) Bewegung zu machen ist, auf den Satz von der beschränkten Umwandlungsfähigkeit von Wärme in äussere Arbeit — den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie[1]).

Regel von Avogadro. Vergleichen wir zwei verschiedene Gase bei gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur, und bezeichnen wir mit N_1, m_1 und u_1 die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, ihre Masse und ihre mittlere Geschwindigkeit beim ersten, und mit N_2, m_2 und u_2 die entsprechenden Grössen beim zweiten Gase, so muss der gemeinschaftliche Druck p in beiden Gasen nach der S. 209 abgeleiteten Formel

$$p = \frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

betragen. Nun lehrt die Erfahrung, dass beim Vermischen zweier Gase von gleichem Druck und von gleicher Temperatur weder Druck- noch Temperaturänderungen stattfinden; es wird also die Summe der lebendigen Kräfte beider Molekülgattungen bei der Vermischung nicht geändert. Nun könnte man noch die an sich schon höchst unwahrscheinliche Annahme machen, dass bei der Vermischung die eine Molekülgattung ebensoviel an lebendiger Kraft zunimmt, wieviel die andere verliert; aber auch diese Annahme wird durch die Erfahrung widerlegt, dass in einem Gemische jedes Gas (z. B. auf eine halbdurchlässige Wand) so drückt, als ob es allein vorhanden wäre, was natürlich nicht möglich wäre, wenn durch Zusatz eines anderen Gases die lebendige Kraft seiner Moleküle geändert worden wäre. Es muss also auch nach der Vermischung die mittlere lebendige Kraft beider Molekülgattungen $\frac{1}{2} m_1 u_1^2$ bezw. $\frac{1}{2} m_2 u_2^2$ betragen. Da nun ferner die beiden Gase sich im Wärmegleichgewicht befinden, so müssen die mittleren lebendigen Kräfte beider Molekülgattungen einander gleich sein, weil nur in diesem Falle nach den Stossgesetzen elastischer Kugeln kein Austausch an lebendiger Kraft stattfindet, d. h. es muss sein

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt

$$N_1 = N_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

[1]) Vgl. hierüber besonders das S. 207 zitierte Werk von Boltzmann, dem man (1886) die Ableitung des zweiten Wärmesatzes aus kinetischen Vorstellungen verdankt.

Bei gleicher Temperatur und bei gleichem Druck ist die in der Raumeinheit enthaltene Anzahl der Moleküle verschiedener Gase gleich gross; oder die Molekulargewichte der Gase verhalten sich wie ihre Dichtigkeiten. Hiermit ist Avogadros Regel auch vom Standpunkte der kinetischen Theorie bewiesen, ein gerade für die theoretische Chemie, deren Schlüsse ja zum grossen Teil auf dieser Regel basieren, fundamentales Ergebnis der kinetischen Anschauungen.

Verhältnis der spezifischen Wärmen. Wie oben ausgeführt, ist der Wärmeinhalt eines Mols eines Gases vom Molekulargewichte M durch die Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle $\left[= \frac{M}{2} u^2\right]$ und diejenige der inneren Bewegungen in den Molekülen gegeben. Bezeichnen wir mit E die Zunahme der letzteren pro Grad Temperaturerhöhung, so wird die spezifische Molekularwärme bei konstantem Volum C_v (vgl. S. 51)

$$JC_v = \frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E$$

und die spezifische Molekularwärme bei konstantem Druck

$$JC_p = \frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E + \frac{1}{3} M \frac{u^2}{T},$$

worin $\frac{1}{3} M \frac{u^2}{T} = \frac{pv}{T}$ den Betrag der geleisteten äusseren Arbeit ausmacht; J ist das mechanische Wärmeäquivalent. Das Verhältnis beider spezifischen Wärmen ergibt sich zu

$$\frac{C_p}{C_v} = k = \frac{\frac{5}{6} M \frac{u^2}{T} + E}{\frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E}.$$

Es muss k immer kleiner als $\frac{5}{3} = 1{,}667$ sein, da E seiner Bedeutung nach notwendig eine positive Grösse ist, und nur in dem Falle, dass E sehr klein wird, erreicht k obigen Grenzwert. Wenn umgekehrt E sehr gross wird, konvergiert k gegen 1. Die Erfahrung bestätigt diese Vorhersagungen der Theorie auf das beste, wie folgende Tabelle lehrt:

	k
Quecksilber	1,666
Sauerstoff	1,404
Stickstoff	1,410
Ammoniak	1,30
Chloroform	1,10
Methyläther	1,113
Aethyläther	1,029

Nur beim Quecksilberdampf, bei dem k von Kundt und Warburg[1]) nach der Staubfigurenmethode (S. 54) gemessen worden ist, erreicht das Verhältnis der spezifischen Wärmen den oberen Grenzwert; nun ist aber gerade Quecksilberdampf ein einatomiges Gas, und es war a priori zu erwarten, dass hier die innere kinetische Energie nur einen gegen die fortschreitende verschwindenden Betrag erreichen kann; die glänzende Bestätigung, welche diese Erwartung durch das Experiment fand, gehört zu den schönsten Erfolgen der kinetischen Gastheorie.

Bei den anderen untersuchten Gasen ist k stets kleiner als 1,667 und zwar sinkt es im allgemeinen umso mehr unter diesen oberen Grenzwert, d. h. die innere Energie nimmt im Vergleich zur fortschreitenden immer mehr zu, je mehr Atome im Molekül vorhanden sind, was ebenfalls die Theorie leicht qualitativ daraus erklärt, dass ein um so grösserer Bruchteil der zugeführten Wärme zur Vermehrung der kinetischen Energie der Atome im Molekül verbraucht wird, je komplizierter jenes zusammengesetzt ist. Beim Aethyläther ist bereits der Unterschied zwischen den beiden spezifischen Wärmen sehr klein im Vergleich zu ihrer absoluten Grösse geworden.

Man kann also nach dem Vorstehenden die Molekularwärme bei konstantem Volum von einatomigen Gasen, bei denen $E = 0$, in absolutem Maasse berechnen aus $C_v = \frac{M}{2}\frac{u^2}{T}$, und zwar ergibt sie sich mit Berücksichtigung von $u^2 = \frac{(261\,100)^2\, T}{273 \,.\, M}$ zu

$$C_v = \frac{(261\,100)^2}{2 \,.\, 273} \text{ abs. Einh.} = \frac{(261\,100)^2}{2 \,.\, 273 \,.\, 41{,}77 \,.\, 10^6} = 2{,}990 \text{ cal.}$$

(vgl. S. 13), während die direkte Bestimmung von $\frac{C_p}{C_v} = 1{,}666$ mit Berücksichtigung von $C_p - C_v = 1{,}991$ (S. 52) für Quecksilberdampf $C_v = 2{,}989$ ergibt. Die ausgezeichnete Uebereinstimmung dieser Zahlen ist natürlich nur ein anderer Ausdruck der oben erwähnten Bestätigung der Theorie. — Die einatomigen Gase fügen sich also nicht unter die S. 49 erwähnte Regel von Le Chatelier; denn ihre Molekularwärme bei konstantem Druck konvergiert nicht beim absoluten Nullpunkt gegen 6,5, sondern beträgt nach obigem für alle Temperaturen 2,99 + 1,99 = 4,98. Aber es würde wohl nur einer innerhalb der Beobachtungsfehler liegenden Aenderung der α-Werte bedürfen, um die Regel auf die Form $C_p = 4{,}98 + \alpha T$ zu bringen, und dann würde sie sich kinetisch sehr einfach dahin deuten lassen, dass mit abnehmender Temperatur das Verhältnis der Energie der inneren Bewegung zu derjenigen der fortschreitenden Bewegung abnimmt und beim absoluten Nullpunkt gegen Null konvergiert; es würden also, was mit den kinetischen Vorstellungen über die Dissoziation im Einklang ist, beim absoluten Nullpunkt die Moleküle gleichsam zu starren Massenpunkten zusammenschrumpfen, deren Rotationsenergie verschwindend ist. — Bekanntlich hat Lord Rayleigh auch für die neuentdeckten gasförmigen Elemente Helium, Argon etc. das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen nahe 1,667 gefunden, woraus nach Analogie mit dem Quecksilberdampf auf Einatomigkeit zu schliessen ist; es ist dies mit der Einreihung dieser Elemente in das periodische System im Einklang (S. 189).

---

[1]) Pogg. Ann. **157.** 353 (1876).

Mittlere Weglänge. In ähnlicher Weise hat die kinetische Theorie des gasförmigen Aggregatzustandes zu einer anschaulicheren Vorstellung über eine Anzahl anderer Eigenschaften der Gase geführt und insbesondere auf Diffusionsvermögen, innere Reibung und Wärmeleitungsvermögen neues Licht geworfen. Alle diese drei Eigenschaften erklären sich aus der hin- und herfahrenden Bewegung der Gasmoleküle, welche die aneinander grenzenden Schichten von Gasen verschiedener Zusammensetzung durcheinander mengt (gewöhnliche Diffusion), ausgleichend auf die verschiedene Geschwindigkeit nebeneinander bewegter Gasmassen einwirkt (innere Reibung) und den Austausch der lebendigen Kraft vermittelt (Wärmeleitung). Diese drei Eigenschaften erscheinen also nahe verwandt, und man kann die erste als Diffusion von Materie, die zweite als Diffusion von Bewegungsgrösse und die dritte als Diffusion von lebendiger Kraft (Wärme) bezeichnen [1]).

Jeder der drei genannten Vorgänge hängt innig mit der „mittleren Weglänge" L der Moleküle zusammen, deren Grösse sich nach Clausius zu

$$L = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3}\pi s^2}$$

berechnet, wenn wir mit λ den mittleren Abstand der kugelförmig gedachten Moleküle, mit λ^3 also den Würfel bezeichnen, der im Durchschnitt ein Molekül enthält, und unter s den Abstand der Mittelpunkte zweier Moleküle beim Zusammenstoss verstehen, also die kleinste Entfernung, bis auf die sie sich überhaupt einander nähern können. Die Weglänge ist also der Zahl der in der Volumeinheit befindlichen Moleküle, d. h. der Dichte des Gases umgekehrt proportional. Bei der Ableitung dieser Formel ist s klein gegen L vorausgesetzt, und ferner den Molekülen die gleiche (mittlere) Geschwindigkeit ihrer fortschreitenden Bewegung zugeschrieben; lässt man letztere Annahme fallen, so findet man nach Maxwell unter Zugrundelegung seines Verteilungsgesetzes $\sqrt{2}$ anstatt $\frac{4}{3}$ (d. h. 1,41 anstatt 1,33) in obiger Formel.

Die erste Bestimmung einer mittleren Weglänge ist Maxwell (1860) gelungen, der für die innere Reibung η eines Gases die Gleichung

$$\eta = \frac{L\rho\,\frac{12}{13}\,u}{\pi}$$

ableitete (ρ Dichte, $\frac{12}{13}\,u$ die aus dem Verteilungsgesetz berechnete mittlere Geschwindigkeit der Moleküle). Später wurde die mittlere Weglänge aus der Wärmeleitung (Maxwell, Clausius) und aus der

[1]) Vgl. Maxwell, Theorie der Wärme. Braunschweig 1876, S. 366.

Diffusion der Gase (Maxwell, Stefan) berechnet, und in allen Fällen ergab sich wenigstens annähernde Uebereinstimmung der auf diesen ganz verschiedenen Wegen gefundenen Zahlenwerte.

So berechnet O. E. Meyer[1]) bei 20° und 760 mm Druck für

	L
Wasserstoff	0,000185 mm
Methan	0,000085 „
Kohlenoxyd	0,000098 „
Kohlensäure	0,000068 „
Ammoniak	0,000074 „

Das Maxwellsche Verteilungsgesetz lautet: Unter N Molekülen einer Gasmasse beträgt die Zahl derjenigen, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt,

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{27}{8}} \frac{N v^2}{u^3} e^{-\frac{3 v^2}{2 u^2}} dv,$$

worin u die früher (S. 209) berechnete Molekulargeschwindigkeit ist; letztere bedeutet ihrer Herleitung nach diejenige Geschwindigkeit, die der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle entspricht. Die Kompliziertheit dieses Gesetzes trägt die Hauptschuld, dass einer exakten Durchführung zahlreicher Rechnungen auf Grund kinetischer Anschauungen häufig unüberwindliche Schwierigkeiten sich entgegenstellen.

So ist denn auch die Theorie weder der Wärmeleitung noch der Diffusion als abgeschlossen anzusehen. Sicher scheint nur, dass nach der kinetischen Theorie für den Wärmeleitungskoeffizienten K eine Beziehung der Form besteht

$$K = \varkappa \eta c_v,$$

worin $\varkappa$ einen (wahrscheinlich vom Verhältnis der spezifischen Wärme abhängigen) Zahlenfaktor und c_v die spezifische Wärme des Gases bedeutet. Eine Prüfung dieser Beziehung findet man bei Schleiermacher (Wied. Ann. **36**, 1889, S. 346).

Auf folgendes höchst bemerkenswertes, von Maxwell entdecktes Resultat sei noch besonders hingewiesen. Da L der Dichtigkeit des Gases umgekehrt proportional ist, so sieht man, dass nach der Theorie der Koeffizient der inneren Reibung η und infolgedessen auch derjenige der Wärmeleitung K von der Dichte des Gases unabhängig sein soll. Diese Resultate hat die Erfahrung, so unwahrscheinlich es anfänglich schien, im vollsten Umfange bestätigt. Zweifellos wird niemand, der in die Reihenfolge der gedankentiefen Schlüsse, die zu diesen Resultaten führten, und ihre exakteste Bestätigung durch das Experiment einen Einblick gewonnen hat, sich je dazu entschliessen, die kinetische Theorie eher aufzugeben, bis eine andere ähnlich in sich abgeschlossene Theorie jener Erscheinungen erbracht worden ist. —

Für die Diffusion zweier Gase von gleichem Molekulargewicht und gleicher innerer Reibung η berechnet sich der Diffusionskoeffizient zu

$$D = \frac{\eta}{\rho}.$$

Er ergab sich z. B. für CO_2 und NO_2 zu 0,089, während er sich aus $\eta = 0{,}000160$ und $\rho = 0{,}00195$ zu 0,082 berechnet. — Die allgemeine theoretische Behandlung der Gasdiffusion stösst auf grosse Schwierigkeiten; vgl. darüber das S. 207 zitierte Werk von Boltzmann.

Verhalten der Gase bei höherem Druck. Wenn wir durch Anwendung starken Druckes die Gase bis auf Dichtigkeiten von der

[1]) Kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, S. 142.

Grössenordnung bringen, wie wir sie bei Flüssigkeiten antreffen, so versagen die Gasgesetze gänzlich, wie wir S. 57 sahen, und es tritt die wichtige Aufgabe an uns heran, von der hiedurch verursachten Modifikation der letzteren uns Rechenschaft zu geben. Dies ist nun mit ausserordentlichem Erfolge von van der Waals[1]) versucht worden, dessen Theorie in überraschender Weise von einer Erklärung der Abweichungen, welche komprimierte Gase von dem Boyle-Mariotteschen Gesetze aufweisen, zu einem Einblick in die Natur des flüssigen Aggregatzustandes geführt hat.

Als leitende Gedanken dienen die Anschauungen der kinetischen Gastheorie. Bei Ableitung des von dem Bombardement der hin- und herfahrenden Moleküle auf die Gefässwände ausgeübten Druckes wurde angenommen, dass einerseits den bewegten Molekülen der Gesamtraum des Gefässes zur Verfügung steht, dass mit anderen Worten die Moleküle kein im Vergleiche zum Gesamtraum in Betracht kommendes Volum ausfüllen, und dass zweitens die Moleküle aufeinander keine merklichen Wechselwirkungen ausüben. Beide Voraussetzungen werden offenbar bei sehr grosser Verdünnung des Gases gerechtfertigt sein, müssen aber anderseits um so ungenauer zutreffen, je mehr wir die Moleküle einander nähern. Es handelt sich nun darum, den Einfluss beider Faktoren in die Zustandsgleichung

$$pv = RT$$

einzuführen.

An der Auffassung, dass die kinetische Energie der in fortschreitender Bewegung begriffenen Moleküle der absoluten Temperatur proportional und von der Natur des betreffenden Moleküls unabhängig sei, halten wir unter allen Umständen fest. Dann wird der Einfluss einer räumlichen Ausdehnung der Moleküle dahin wirken, dass diese infolge der damit verbundenen Einschränkung ihres Spielraumes um so häufiger an die Wand stossen werden; es muss der ausgeübte Druck also infolge dieses Umstandes grösser werden, als sich aus der Gasformel berechnet, und zwar wird der Druck in dem gleichen Verhältnis vergrössert, als die mittlere Weglänge der Moleküle infolge der räumlichen Ausdehnung der letzteren verkürzt wird. Auf diesem Wege findet van der Waals, dass infolge des Volums der Moleküle der Druck im Verhältnis $\frac{v}{v-b}$ vergrössert erscheint, worin b, die sogenannte „Volumkorrektion", dem Vierfachen des Volums der Moleküle gleich zu setzen ist; bei sehr grosser Nähe der Moleküle nimmt jedoch b nicht unmerklich ab, doch bedarf die wichtige Frage nach dem Gesetz der Abnahme noch weiterer Untersuchung.

Ausserdem werden zwischen den Gasmolekülen, wenn sie durch die Kompression einander genähert werden, anziehende oder abstossende Kräfte wirken; aus der von Joule und Thomson (1854) experimentell

[1]) Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsch von F. Roth. Leipzig 1881; II. Aufl. Leipzig 1899.

gefundenen Tatsache, dass stark komprimierte Gase bei einer Ausdehnung, die ohne Ueberwindung äusseren Druckes vor sich geht, sich merklich abkühlen, ist zu schliessen, dass bei dieser Ausdehnung eine Arbeit gegen die Wirkung der Molekularkräfte geleistet wird, dass also die Moleküle einander anziehen. Hienach ist auch den Gasen eine gewisse Kohäsion zuzuschreiben, die um so stärker ist, je grösser ihre Massendichtigkeit wird. Was die Wirkungsweise dieser Molekularattraktion betrifft, so führen viele Tatsachen übereinstimmend zu der Vorstellung, dass dieselbe nur bei grosser Nähe der Moleküle merklich wird und mit ihrer gegenseitigen Entfernung rasch abnimmt. Die Erklärung dafür, dass die Gasmoleküle trotz ihrer gegenseitigen Anziehung und trotzdem sie nur durch leere Räume geschieden sind, sich nicht zu einem Klumpen zusammenballen, haben wir in ihrer Wärmebewegung zu erblicken, welche einer Volumveränderung widerstrebt und einer abstossenden Kraft vergleichbar wirkt. Aehnlich fällt der Mond ja auch nicht auf die Erde, trotzdem er von ihr angezogen wird, weil die aus seiner Umlaufsbewegung resultierende Zentrifugalkraft der Attraktion entgegenwirkt und zwar sie hier gerade (wenigstens auf absehbare Zeit) kompensiert.

Ein im Innern der Gasmasse befindliches Molekül erfährt, weil ringsherum von zu gleicher Dichtigkeit verteilten Molekülen umgeben, in Summa keine Kraftwirkung; ein gerade auf der Oberfläche befindliches Molekül hingegen wird nach innen gezogen. Diese Anziehung wirkt der Wucht des Stosses, mit welcher es an die Wand anprallt, entgegen; es resultiert aus der Molekularattraktion also eine Verminderung des nach aussen wirkenden Druckes. Ueber die Abhängigkeit dieser Verringerung von der Dichtigkeit des Gases lässt sich auch ohne Kenntnis des Gesetzes, nach welchem die Molekularattraktion mit der Entfernung abnimmt, folgendes sagen.

Betrachten wir ein Oberflächenstück, so wird die Kraft, mit der es von den im Innern befindlichen Molekülen angezogen wird, der Zahl der letzteren, d. h. der Dichtigkeit des Gases, proportional sein; anderseits aber ist diese Kraft auch der Zahl der im betrachteten Oberflächenstück befindlichen Moleküle proportional, welch letztere ebenfalls im einfachen Verhältnis der Dichte wächst, so dass die gesuchte Anziehung dem Quadrat der Dichtigkeit direkt oder dem Quadrate des Volums der Gasmasse indirekt proportional ist. Bezeichnen wir mit p_0 den Druck, wie er der Dichtigkeit des Gases und der kinetischen Energie seiner Moleküle entspricht, mit p den tatsächlich ausgeübten (manometrisch gemessenen) Druck der Gasmasse, so ist hienach

$$p_0 - p = K = \frac{a}{v^2},$$

wenn wir unter a eine Konstante verstehen, die der Molekularattraktion des Gases Rechnung trägt, und mit K jenen Molekulardruck bezeichnen.

Gleichung von van der Waals. Führen wir in die Gasgleichung S. 43 an Stelle des von der Gasmasse eingenommenen Volums das wegen des von den Molekülen eingenommenen Raumes korrigierte Volum und an Stelle des von dem Gase wirklich ausgeübten Druckes denjenigen ein, welchen man ohne die Molekularattraktion erhalten würde, so nimmt sie die Form an

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Dies ist die van der Waalssche Zustandsgleichung, die, wie wir bei Besprechung der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten sehen werden, auch den flüssigen Aggregatzustand in sich begreift.

Die obige dreikonstantige Formel stellt nun die Abhängigkeit, welche für eine gegebene Gasmasse zwischen Druck, Volum und Temperatur besteht, in ganz ausgezeichneter Weise dar; betrachten wir etwa den Fall, dass ein Gas bei konstant gehaltener Temperatur komprimiert wird, so lehrt zunächst die Erfahrung, dass bei grossem Volum das Boylesche Gesetz gilt; in der Tat sind für grosse Werte von v die beiden Korrektionen verschwindend klein. Gehen wir zu grösseren Drucken über, so lassen sich im allgemeinen die Gase anfänglich leichter komprimieren, als dem Boyleschen Gesetze entspricht; dies erklärt sich daraus, dass bei der Kompression die Gasmoleküle infolge ihrer Annäherung sich stärker anziehen, wodurch die Wirkung des äusseren Druckes unterstützt wird. Bei sehr starker Kompression schliesslich widerstehen die Gase umgekehrt viel stärker der Volumverringerung, als dem Boyleschen Gesetz entspricht; es rührt dies daher, dass hier wegen der geringen Volumänderungen einerseits das Glied $\frac{a}{v^2}$ nur relativ wenig wächst, und dass anderseits die Volumkorrektion, welche die Kompressibilität ja verringert, anfängt, sehr beträchtlich zu werden, und zwar muss dieselbe umsomehr ins Gewicht fallen, je mehr v durch die Kompression b genähert wird. Das von Amagat (S. 57) an einer Reihe von Gasen (Stickstoff, Methan, Aethylen, Kohlensäure) nachgewiesene Verhalten, wonach das Produkt pv, anstatt nach Boyles Gesetz konstant zu sein, anfänglich abnimmt, um dann, und zwar sehr stark, zu wachsen, ist also aus der Formel von van der Waals aufs beste erklärt.

Von dem Grade der quantitativen Uebereinstimmung gibt folgende Tabelle ein Bild, in welcher die von Baynes[1]) nach der Formel

$$\left(p + \frac{0{,}00786}{v^2}\right)(v - 0{,}0024) = 0{,}0037\ (272{,}5 + t)$$

für Aethylen berechneten pv Werte neben den von Amagat direkt beobachteten aufgeführt sind:

[1]) van der Waals, l. c. 101.

p	$1000\,pv$		p	$1000\,pv$	
	beob.	ber.		beob.	ber.
31,58	914	895	133,26	520	520
45,80	781	782	176,01	643	642
72,86	416	387	233,58	807	805
84,16	399	392	282,21	941	940
94,53	413	413	329,14	1067	1067
110,47	454	456	398,71	1248	1254

Der Druck ist in Atmosphären gezählt; die Messungen beziehen sich auf $t = 20^0$.

Nur der Wasserstoff (Regnaults „gaz plus que parfait") zeigt bei gewöhnlicher Temperatur [1]) die Eigenschaft, dass er in dem experimentell untersuchten Teile bereits von Anfang an sich schwieriger komprimieren lässt, als dem Boyleschen Gesetze entspricht; so ist für $p = 2{,}21$ und $p_1 = 4{,}431$ m Quecksilber

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = 0{,}9986.$$

Es folgt hieraus, dass bei jenem Gase bereits in diesem Gebiete der Einfluss der Volumkorrektion über den der Molekularattraktion überwiegt. Nimmt man a als verschwindend an, so berechnet sich b aus obiger Zahl zu 0,00065; im Sinne der van der Waalsschen Deutung der Volumkorrektion ist hieraus zu schliessen, dass die Moleküle eines Volums Wasserstoff bei 0^0 unter 1 m Quecksilberdruck nur $\frac{0{,}00065}{4} = 0{,}00016$ des Gesamtvolumens tatsächlich erfüllen; wir müssen also schliessen, dass selbst bei Anwendung des stärksten Druckes Wasserstoff nicht so stark komprimiert werden kann, dass er weniger als $^1/_{1000}$ des bei 0^0 und 1 m Druck gemessenen Volums einnimmt. Mit der Annahme, dass gerade beim Wasserstoff die Molekularattraktion exzeptionell klein ist, stimmt anderseits die von Joule und Thomson (1854) gemachte Beobachtung auf das Beste überein, dass nur dieses Gas von allen untersuchten bei der Ausdehnung ohne Leistung äusserer Arbeit keine Abkühlung erkennen liess.

Es sei schliesslich betont, dass die van der Waalssche Formel nur dann Gültigkeit beanspruchen kann, wenn das Gas während der Volumänderungen keine Aenderung in seinem Molekularzustande erfährt. Denn die Theorie setzt ja eben voraus, dass die Moleküle selbst beim höchsten Verdichtungsgrad als einzelne Individuen bestehen bleiben und nicht zu grösseren Komplexen zusammentreten. Ob dies im einzelnen Falle erfüllt ist, lässt sich a priori natürlich nicht sagen; aber die Anwendbarkeit der Formel macht dies im höchsten

[1]) Bei sehr niedriger Temperatur konnte Wroblewski (Wiener Monatshefte 9. 1067 [1888]) auch beim Wasserstoff die anfängliche Abnahme von pv nachweisen.

Maasse wahrscheinlich. Diejenigen Abweichungen also, welche einzelne Gase von dem Boyleschen Gesetze zeigen und auf Polymerisation der Moleküle bei Erhöhung oder Dissoziation bei Verminderung des Druckes zurückzuführen sind, Abweichungen übrigens, die häufig bis zu einer ganz anderen Grössenordnung ansteigen können, werden durch die van der Waalssche Zustandsgleichung natürlich nicht erklärt; hierüber werden uns die Dissoziationsgesetze Rechenschaft liefern, die im dritten und vierten Buche abzuleiten sind.

Betrachten wir die Abhängigkeit, in welcher bei konstantem Volum der Druck von der Temperatur steht, so ergibt die Anwendung der Zustandsgleichung auf zwei Temperaturen T_1 und T_2

$$\left(p_1 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T_1$$

$$\left(p_2 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T_2,$$

woraus durch Subtraktion

$$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{R}{v - b}$$

sich ergibt. Da auf der rechten Seite der Gleichung keine mit der Temperatur veränderliche Grössen stehen, so ist die Zunahme des Druckes auch bei stark komprimierten Gasen der Temperaturzunahme proportional, und zwar wächst der Druck schneller als bei idealen Gasen, nämlich mehr als um $\frac{1}{T}$ pro Grad, weil rechts an Stelle von $\frac{R}{v}$, wie bei idealen Gasen, der Ausdruck $\frac{R}{v - b}$ steht. Auch dies bestätigt die Erfahrung, und hiemit ist denn in der Tat bewiesen, dass weder a noch b mit der Temperatur sich bedeutend ändern. Natürlich ist auch hier Voraussetzung, dass mit der Temperaturänderung keine Aenderung des Molekularzustandes verbunden ist.

Es wurde bereits in der letzten Auflage dieses Buches darauf hingewiesen, dass die van der Waalssche Gleichung auf den idealen Gaszustand zu reduzieren ermöglicht und daher behufs einer exakten Berechnung der Gaskonstanten R zu Hilfe gezogen werden kann (vgl. auch Leduc, Compt. rend. **124.** 285, 1897). Dies ist inzwischen von Guye und Friedrich (Arch. sciences phys. nat. **9.** 505, 1900) in folgender Weise geschehen. Für $p = 1$ Atm. und $T = 273$ wird die Gleichung von van der Waals

$$\left(1 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = R \,.\, 273;$$

darin bezeichnet also v_0 das Volumen eines Mols des Gases unter Normalbedingungen, während die Gasgleichung

$$p_0\,V_0 = R\,T$$

für das Volumen V_0 eines idealen Gases unter Normalbedingungen

$$V_0 = R\,273$$

liefert. Somit wird

$$V_0 = v_0\left(1 + \frac{a}{v_0^2}\right)\left(1 - \frac{b}{v_0}\right)$$

oder hinreichend genau

$$V_0 = v_0\left(1 - \frac{b}{v_0} + \frac{a}{v_0^2}\right).$$

Das in der Klammer befindliche Korrektionsglied beträgt bei den sogen. permanenten Gasen ein Promille und weniger und würde bei H_2, O_2, CO, N_2 den

S. 44 berechneten Mittelwert von 22,42 auf 22,43, also ganz unwesentlich erhöhen[1]).

Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. Die von van der Waals zur Erklärung des Verhaltens der Gase bei hohem Drucke aufgestellten Anschauungen führen zu einer sehr merkwürdigen Auffassung des flüssigen Aggregatzustandes. Durch die kritischen Erscheinungen, welche eine kontinuierliche Ueberführung der beiden Aggregatzustände ineinander ermöglichen (S. 68), wird bereits die Annahme nahe gelegt, dass der Molekularzustand in beiden ein nicht sehr verschiedener ist, und in der Tat führen die folgenden Erwägungen zu diesem Ergebnis.

Die ursprünglich für die idealen Gase aufgestellte Hypothese, wonach die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle (im Gegensatz zu der kinetischen Energie der in ihnen enthaltenen Atome) unabhängig von ihrer Natur und der absoluten Temperatur proportional ist, liess sich zunächst auch auf die bis zu beliebig grosser Dichte komprimierten Gase übertragen; wir wollen jetzt die Konsequenzen betrachten, welche die Gültigkeit dieser Annahme auch für Flüssigkeiten nach sich zieht.

Im Sinne dieser Hypothese gelangen wir zunächst zu der Anschauung, dass die Flüssigkeitsmoleküle wegen der grossen Geschwindigkeit der Molekularbewegung (S. 209) und der grossen gegenseitigen Annäherung, in welche sie durch die Kondensation des Gases gebracht sind, ungemein häufig aneinander stossen und demgemäss unter einem sehr grossen Partialdruck stehen müssen. Aus dieser lebhaften Bewegung aber resultiert ein Bestreben der einzelnen Moleküle, sich voneinander zu entfernen, ein Bestreben, welches zwar unverkennbar in dem Dampfdruck und der daraus entspringenden Fähigkeit der Flüssigkeiten, auf dem Wege der Verdampfung mit ihren Molekülen einen Raum völlig zu erfüllen, seinen Ausdruck findet, aber gegenüber der enormen Expansionskraft von bis zur Flüssigkeitsdichte komprimierten Gasen uns doch sehr klein erscheint. An obige Erkenntnis knüpft sich also sofort die weitere Frage, wodurch denn die Flüssigkeitsmoleküle trotz ihrer lebhaften Bewegung gehindert werden, explosionsartig auseinander zu fahren, wodurch, mit anderen Worten, jener enorme Partialdruck im Zaume gehalten wird.

Als Antwort auf diese Frage bietet sich die Annahme von Anziehungskräften zwischen den Molekülen dar, deren Einführung bereits zur Erklärung des Verhaltens der Gase bei hohem Drucke notwendig war; wir sahen (S. 217), dass diese Anziehungskraft für die im Innern befindlichen Moleküle sich aufhebt und nur für die in der Nähe der Oberfläche befindlichen Moleküle zur Geltung kommt, indem sie eine dieselben senkrecht zu dieser in das Innere hineinziehende Resultante liefert. Letztere wirkt nun in der Tat der aus der Wärmebewegung

[1]) Guye und Friedrich finden (l. c.) 22,41, nehmen aber für das Molekulargewicht von H_2 und N_2 2,015 bezw. 28,01 anstatt 2,016 und 28,08 auf S. 36.

der Moleküle entspringenden Expansivkraft gerade entgegen und scheint dazu geeignet, jener das Gleichgewicht zu halten. Es wird also im allgemeinen ein aus dem Innern an die freie Oberfläche gelangendes Molekül durch die Molekularattraktion wieder zurückgezogen werden und so dem Flüssigkeitskomplexe erhalten bleiben; nur Moleküle, die mit zufällig sehr grosser Geschwindigkeit der freien Oberfläche sich nähern, werden im stande sein, sich aus dem Bereiche der Molekularkräfte zu entfernen und so zu verdampfen. Befindet sich also ein freier Raum über einer Flüssigkeit, so wird derselbe auch stets mit Molekülen derselben erfüllt sein, aber wir erkennen gleichzeitig, wie der Druck, unter welchem die verdampften Moleküle im Gaszustande stehen, nicht über eine gewisse Maximalgrenze steigen kann. Denn umgekehrt werden auch im Gaszustande befindliche Moleküle, sobald sie der Flüssigkeitsoberfläche zu nahe kommen, häufig durch die Molekularattraktion wieder von ihr aufgenommen werden, und es wird so ein fortwährender Austausch zwischen dem flüssigen und gasförmigen Teile des Systems erfolgen. Der Druck der gasförmigen Moleküle kann nun offenbar nur so weit ansteigen, bis die Zahl der Moleküle, die in der Zeiteinheit auf ein bestimmtes Stück der Flüssigkeitsoberfläche stossen und daselbst festgehalten werden, ebenso gross geworden ist, als die Zahl derjenigen, die aus dem flüssigen durch die Grenzfläche in den gasförmigen Teil des Systems gelangen, und man sieht leicht ein, wie dieser Maximaldruck unabhängig vom Grössenverhältnis beider Teile sein muss, also in jeder Beziehung der Maximaltension der Flüssigkeit entspricht (Clausius 1857).

Aus der Flüssigkeit verdampfen nur mit einer grösseren als der mittleren kinetischen Energie begabte Moleküle, weil nur diese die Molekularattraktion überwinden können; also muss durch Verdampfung die mittlere kinetische Energie der Flüssigkeitsmoleküle abnehmen, d. h. die Verdampfung muss unter Wärmeabsorption vor sich gehen, wie es ja auch der Erfahrung entspricht.

Auch die von der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten (S. 60) herrührenden Erscheinungen lassen sich auf die Molekularattraktion zurückführen. Um ein Molekül aus dem Innern der Flüssigkeit an die freie Oberfläche zu bringen, muss gegen die Attraktionskräfte Arbeit geleistet werden; daraus folgt dann sofort, dass bei Bildung freier Oberfläche eine Kraft überwunden wird — eben die Oberflächenspannung — und dass die Flüssigkeiten ihre freie Oberfläche auf ein Minimum zu reduzieren sich bestreben.

Der Weg, um aus obigen Anschauungen quantitative Resultate abzuleiten, ergibt sich nunmehr von selbst. Die Formel von van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

gilt ebenso wie für ein einheitliches homogenes Gas, so auch für eine einheitliche homogene Flüssigkeit; a trägt hier wie dort der Molekularanziehung Rechnung, b entspricht der Korrektion,

welche an dem Gesamtvolum der Flüssigkeit infolge der durch die Gegenwart der Moleküle selber bedingten Verminderung ihres Spielraumes anzubringen ist. Da nun aus dem Verhalten der Gase gegenüber grossem Drucke die Konstanten a und b bestimmbar sind, so führt die Theorie also zu dem überraschenden Resultat, dass man aus dem Verhalten des Gases als solches auch dasjenige des zur homogenen Flüssigkeit komprimierten quantitativ ableiten kann.

Es wird nützlich sein, an der Hand eines speziellen Beispieles die Forderungen obigen Satzes zu prüfen. Aus der Kompressibilität gasförmiger Kohlensäure berechnet van der Waals $a = 0{,}00874$ und $b = 0{,}0023$, wenn als Einheit des Druckes die Atmosphäre und als Einheit des Volums dasjenige eines Gramms des Gases bei 0^0 und einer Atmosphäre Druck gewählt wird. Anstatt eines Moles haben wir dann nur $\frac{1}{M}$ Mol, so dass die Gleichung von van der Waals die Form erhält

$$\left(p + \frac{0{,}00874}{v^2}\right)(v - 0{,}0023) = \frac{R}{M} T.$$

Setzen wir darin p und v je gleich eins, so wird $T = 273$, es folgt also für $\frac{R}{M}$

$$273 \frac{R}{M} = (1 + 0{,}00874)\ (1 - 0{,}0023) = 1{,}00646,$$

und wir erhalten die Zustandsgleichung der Kohlensäure

$$\left(p + \frac{0{,}00874}{v^2}\right)(v - 0{,}0023) = 1{,}00646 \frac{273 + t}{273},$$

worin t die gewöhnliche Celsius-Temperatur bedeutet. Diese Formel gibt in ganz ausgezeichneter Weise die Beobachtungen wieder, welche Regnault und Andrews über die Kompression gasförmiger Kohlensäure angestellt haben, und wir wollen jetzt zusehen, ob durch sie auch das Verhalten der flüssigen Kohlensäure dargestellt wird.

Berechnen wir zu diesem Ende eine Anzahl Isothermen für verschiedene Temperaturen, indem wir in der passend umgeformten vorstehenden Gleichung

$$p = \frac{1{,}00646}{v - 0{,}0023} \cdot \frac{273 + t}{273} - \frac{0{,}00874}{v^2}$$

für einen gegebenen Wert von t verschiedene Werte von v einsetzen; so findet man beispielsweise für $t = -1{,}8$

v	p	v	p
0,1	9,37	0,008	38,8
0,05	17,47	0,005	20,9
0,015	39,9	0,004	42,0
0,01	42,6	0,003	457,0

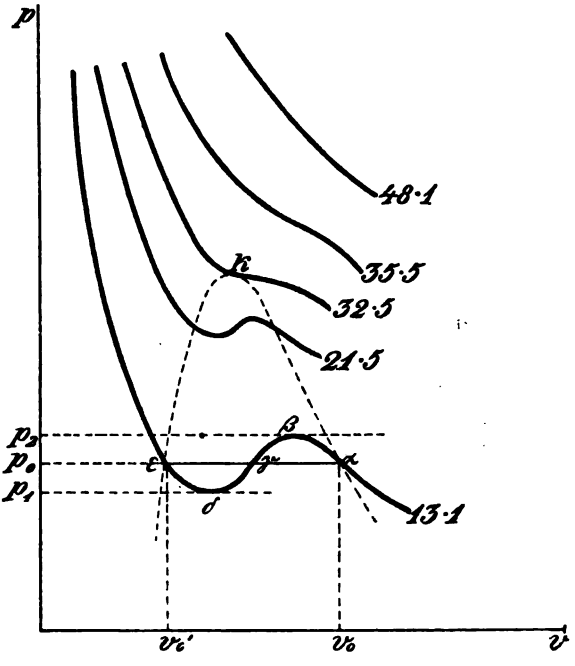
Wie man sieht, wächst anfänglich p mit abnehmendem v, erreicht dann ein Maximum (bei ca. $v = 0{,}01$), um dann wieder abzunehmen, worauf dann wiederum ein Ansteigen, und zwar in rapider Weise, erfolgt.

Zeichnen wir der besseren Uebersicht halber die so zu berechnenden Isothermen in ein Koordinatensystem ein, dessen Abszissenachse das Volum und dessen Ordinate den dazu gehörigen Druck darstellt, so gelangen wir zu der Fig. 18 angedeuteten Kurvenschar. Bei Betrachtung derselben fällt uns nun zunächst die Tatsache auf, dass oberhalb 32,5° zwar jedem Drucke nur ein Volum entspricht, letzteres also durch ersteren eindeutig bestimmt ist; dass aber unterhalb dieser Temperatur innerhalb eines gewissen (für die 13,1° entsprechende Isotherme besonders markierten) Druckintervalls zu dem gleichen Drucke drei verschiedene Volumina gehören. Dies scheint beim ersten Anblick ein Nonsens zu sein; wohl wissen wir, dass beim Dampfdrucke, aber nur bei diesem, dieselbe Substanzmenge als homogene Flüssigkeit und als homogenes Gas zwei verschiedene Volumina erfüllen kann, aber was bedeutet das dritte? An das Volum der Substanz im festen Zustande ist natürlich nicht zu denken; denn von diesem handelt die van der Waalssche Formel nicht.

Die Sache wird sofort klarer, sobald wir die Erfahrung zu Rate ziehen. Das Verhalten der gasförmigen und flüssigen Kohlensäure ist von Andrews gerade bei den Temperaturen, für welche die Isothermen gezeichnet sind, genau untersucht worden. Betrachten wir z. B. die 13,1° entsprechende Isotherme; mit kleinen Drucken und grossen Volumina beginnend, fand dieser Forscher, dass sich zunächst die gasförmige Kohlensäure bis zum Volum v_0 und dem Drucke p_0 komprimieren liess, genau dem Gange der Kurve entsprechend, wie ja auch in der van der Waalsschen Formel a und b gerade so bestimmt sind, dass der Kompressionsfähigkeit des Gases möglichst gut Rechnung getragen wird. (Dass sich obige Konstanten in der Tat so wählen lassen, haben wir schon S. 219 gesehen.) Wurde der Druck aber grösser als p_0 gemacht, so entsprachen einer Volumverminderung nicht die durch die Fortsetzung der Kurve $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ gegebenen Drucke, sondern es trat teilweise Verflüssigung ein; p_0 entspricht also dem Dampfdrucke der Kohlensäure bei 13,1°. Der Druck blieb konstant, bis das Volum von dem des gesättigten Dampfes v_0 auf das dsr Flüssigkeit v_0' gesunken, also alle Substanz kondensiert war. Hierauf entsprach einer weiteren Volumverminderung wieder eine Steigerung des Druckes, und zwar eine sehr bedeutende, wie es der Grösse der Kompressionskoeffizienten von Flüssigkeiten zufolge sein muss. Von ε aus gelangte in der Tat Andrews auf dem durch das Kurvenstück oberhalb ε gegebenen Wege weiter; von ε gehen die Zahlen unserer Formel wieder mit denen der Beobachtung Hand in Hand, und das viel stärkere Ansteigen jenes Kurvenstückes im Vergleich zu dem vor α befindlichen entspricht dem Umstande, dass flüssige Kohlensäure sich schwieriger komprimieren lässt, als gasförmige.

Unsere Formel versagt also nur auf dem Kurvenstück $\alpha\varepsilon$; anstatt vom ersten Punkte zum zweiten mittels des geschlängelten Kurvenstückes $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ zu gelangen, führt der Versuch die Substanz vom Zustande α zu dem ε entsprechenden auf der geraden Verbindungslinie. Aber unsere Formel kann hier auch gar nicht stimmen; denn die Substanz ist von α bis ε inhomogen, teils Gas, teils Flüssigkeit, und die Formel soll zwar sowohl auf gasförmige wie flüssige Substanzen anwendbar sein, aber sie verlangt, dass dieselben homogen seien. Der Vorgang der teilweisen Verflüssigung ist es, welcher ihre Gültigkeit für ein bestimmtes Intervall unterbricht und unterbrechen muss.

Fig. 18.



Es fragt sich nur, ob sich nicht auch das Kurvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ realisieren, ob sich also Gas und Flüssigkeit isotherm und kontinuierlich ineinander überführen lassen. Der blosse Anblick desselben macht uns dies mehr wie unwahrscheinlich; auf dem Kurvenstück $\beta\gamma\delta$ würde einer Druckvermehrung eine Volumzunahme und umgekehrt einer Volumverminderung eine Abnahme des Druckes entsprechen, die Substanz also in einem so labilen Zustand sich befinden, dass seine Realisierung ausgeschlossen erscheint. Wohl aber sind von den Kurvenstücken $\alpha\beta$ und $\varepsilon\delta$ wenigstens die Anfänge realisierbar; es entsprechen diesen beiden offenbar die übersättigten Dämpfe und die überhitzten Flüssigkeiten, bei ersteren ist der Druck in der Tat grössser als p_0, das Volum kleiner als v_0, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass das Verhalten eines übersättigten Dampfes einer kontinuierlichen

Fortsetzung des Verhaltens vor der Sättigung entspricht; schon die Tatsache, dass in gesättigten Dämpfen die Fortpflanzung des Schalles keine Störung erkennen lässt, beweist unwiderleglich, dass bei den damit verbundenen Kompressionen über den Sättigungsdruck der Dampf sich normal verhält. Das Kurvenstück $\varepsilon\delta$ bringt andererseits die Fähigkeit der Flüssigkeiten zum Ausdruck, unter geringerem Drucke, als ihrer Dampfspannung bei der betreffenden Temperatur entspricht, eine, wenn auch labile Existenz zu führen, wie vielfache Beobachtungen lehren.

Die Betrachtung der in Fig. 18 gezeichneten Kurven lehrt ferner, dass die drei Volumina, mit denen die Kohlensäure unter ihrem Dampfdrucke bei der betreffenden Temperatur existieren kann und welche für 13,1° den Punkten α, γ, ε entsprechen, mit zunehmender Temperatur sich einander immer mehr nähern und schliesslich bei der 32,5° entsprechenden Isotherme in einem Punkte k zusammenfallen. Verbinden wir die den Punkten α und ε korrespondierenden der verschiedenen Isothermen, Punkte also, die Beginn und Ende der Verflüssigung mit zunehmender Kompression anzeigen, so erhalten wir die in der Kurventafel punktiert gezeichnete, bergförmige Kurve, deren höchster Punkt, eben der Punkt k, von der auf 32,5° bezüglichen Isotherme tangiert wird: hier ist das geschlängelte Kurvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ zu einem Punkte zusammengeschrumpft, und die physikalische Bedeutung hiervon besteht offenbar darin, dass hier das spezifische Volum der flüssigen und das bis zum Dampfdrucke dieser komprimierten gasförmigen Kohlensäure einander gleich geworden sind; hier und nur hier ist es möglich, das Gas kontinuierlich und isotherm in eine Flüssigkeit zu verwandeln und umgekehrt; k entspricht also dem kritischen Punkte (S. 68) der Kohlensäure.

Es ergibt sich somit das Resultat, dass wir aus den Konstanten a und b der van der Waalsschen Formel auch die kritischen Daten sämtlich ermitteln können; wir brauchen zu diesem Zwecke ja nur eine Anzahl Isothermen zu zeichnen, bis wir zu dem deutlich charakterisierten Punkte k gelangen, dem Punkte nämlich, bei dem das Kurvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ zu einem Inflexionspunkte zusammenschrumpft. Einfacher und schneller aber gelangen wir zu diesem Ziele durch analytische Diskussion der van der Waalsschen Formel:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

oder nach v aufgelöst:

$$v^3 - \left\{ b + \frac{RT}{p} \right\} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Die Gleichung ist für v vom dritten Grade; seien x_1, x_2, x_3 die drei Wurzeln derselben, so muss bekanntlich

$$(v - x_1)(v - x_2)(v - x_3) = o$$

sein. Die Wurzeln können reell und imaginär sein; es haben natür-

lich nur die ersteren eine physikalische Bedeutung. Da das Produkt der drei $(v - x)$-Werte zu lauter reellen Summanden führen muss, so können entweder zwei oder gar keine Wurzeln imaginär sein, weil nur durch Multiplikation zweier imaginären Grössen wieder eine reelle entstehen kann. Also gehören zu einem Werte von p bei gegebener Temperatur entweder ein oder drei Werte von v; dies erkennen wir denn auch aus der graphischen Darstellung S. 225 sofort; bei $t > 32{,}5$ gehört überall zu einem Werte von p nur ein Wert von v; bei kleineren Werten, $t = 13{,}1$ z. B., ist dies im allgemeinen auch der Fall, und nur in dem Intervall p_1 bis p_2 gehören zu einem Werte von p drei Werte von v.

Der gesuchte kritische Punkt k ist derjenige, wo alle drei reelle Wurzeln einander gleich geworden sind. Es muss also $x_1 = x_2 = x_3 = \varphi_0$ sein, wenn φ_0 das kritische Volum bezeichnet, und es muss die Beziehung

$$(v - \varphi_0)^3 = v^3 - \left\{b + \frac{R\vartheta_0}{\pi_0}\right\} v^2 + \frac{a}{\pi_0} v - \frac{ab}{\pi_0}$$

bestehen; darin ist π_0 der kritische Druck und ϑ_0 die kritische Temperatur. Da die Koeffizienten der verschiedenen Potenzen von v einander gleich sein müssen, erhalten wir folgende Gleichungen:

$$\varphi_0^3 = \frac{ab}{\pi_0},$$

$$3\varphi_0^2 = \frac{a}{\pi_0},$$

$$3\varphi_0 = b + \frac{R\vartheta_0}{\pi_0};$$

dies gibt vereinfacht

$$\varphi_0 = 3b;\ \pi_0 = \frac{a}{27b^2};\ \vartheta_0 = \frac{8}{27}\frac{a}{bR}.$$

Es bestimmen also die Konstanten a und b in der obigen einfachen Weise das kritische Volum φ_0, den kritischen Druck π_0 und die kritische Temperatur ϑ_0, und auf diese Weise finden wir die Koordinaten sowohl des Punktes k der Kurvenzeichnung wie auch den Temperaturwert der Isotherme, auf welcher er sich befindet.

Für Kohlensäure berechnet sich nun aus den oben angenommenen Werten von a und b die kritische Temperatur zu $273 + 32{,}5$, während Andrews $273 + 30{,}9$ direkt beobachtete, der kritische Druck zu 61 Atmosphären, während Andrews 70 beobachtete, und das kritische Volum zu 0,0069, während Andrews 0,0066 beobachtete. Umgekehrt kann man natürlich aus den kritischen Daten auch a und b berechnen, was für praktische Anwendungen von Wichtigkeit ist[1]). Die Tatsache, dass aus den Abweichungen der Gase vom Boyleschen

[1]) Eine sehr wertvolle Zusammenstellung von aus kritischem Druck und Temperatur berechneten Zahlenwerten verdankt man Guye und Friedrich (Arch. sciences phys. nat. 9. 505 (1900); referiert Zeitschr. physik. Chem. 37. 380 (1901)

Gesetze sich die kritischen Daten mit solcher Annäherung berechnen lassen, erzwingt im Verein mit dem früheren die bewunderungsvolle Anerkennung der Fruchtbarkeit von van der Waals' Theorie.

Berechnet man aus den kritischen Daten den Wert von $\frac{b}{4}$, so ergibt sich die einfache Regel, dass beim Siedepunkte unter Atmosphärendruck für die verschiedensten Flüssigkeiten (Wasser, Aether, Schwefelwasserstoff, Benzol, Chloräthyl, Aethylacetat, schweflige Säure) der von den Molekülen eingenommene Raum nahe das 0,3fache des Gesamtvolums beträgt (vgl. auch Kap. V, Abschn. Molekularvolum).

Schliesslich sei noch der molekulare Oberflächendruck K berechnet, welcher der von der Wärmebewegung der Moleküle herrührenden Expansivkraft die Wage hält und nach S. 217

$$K = \frac{a}{v^2}$$

beträgt. Bei 21,5° nimmt flüssige Kohlensäure etwa das 0,003fache Volum ein wie als Gas bei 0° unter Atmosphärendruck; es berechnet sich hieraus K zu 970 Atmosphären, und die Zahl lässt erkennen, um wie enorme Druckkräfte es sich hier handelt. Einer anderweitigen direkten Bestimmung haben sich übrigens diese Druckkräfte bis jetzt entzogen.

Die reduzierte Zustandsgleichung. Die Kombination der allgemeinen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

mit den soeben abgeleiteten Beziehungen zwischen den kritischen Daten einer Substanz einerseits und den Konstanten a und b anderseits führt zu einem sehr einfachen Resultat. Führen wir nämlich den S. 227 abgeleiteten Gleichungen zufolge

$$a = 3\pi_0\varphi_0^2,\ b = \frac{\varphi_0}{3},\ R = \frac{8}{3}\frac{\pi_0\varphi_0}{\vartheta_0}$$

in die Zustandsgleichung ein, so erscheinen in ihr anstatt der Konstanten a, b und R die kritischen Daten

$$\left(p + \frac{3\pi_0\varphi_0^2}{v^2}\right)\left(v + \frac{\varphi_0}{3}\right) = \frac{8}{3}\pi_0\varphi_0\frac{T}{\vartheta_0};$$

indem wir die linke und rechte Seite der Gleichung durch $\frac{\pi_0\varphi_0}{3}$ dividieren, erhalten wir

$$\left(\frac{p}{\pi_0} + \frac{3\varphi_0^2}{v^2}\right)\left(3\frac{v}{\varphi_0} - 1\right) = 8\frac{T}{\vartheta_0}.$$

Setzen wir nun

$$\pi = \frac{p}{\pi_0},\quad \varphi = \frac{v}{\varphi_0},\quad \vartheta = \frac{T}{\vartheta_0},$$

d. h. zählen wir den Druck in Bruchteilen des kritischen

Drucks, das Volum in Bruchteilen des kritischen Volums, die Temperatur in Bruchteilen der kritischen Temperatur, so nimmt die Zustandsgleichung die für alle Substanzen identische Form an:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(3\varphi - 1\right) = 8\,\vartheta.$$

Trägt man sich für bestimmte Werte von ϑ in einem Koordinatensystem, dessen Abszisse die Werte von φ und dessen Koordinate die Werte von π angibt, die zusammengehörigen Werte von π und φ ein, so erhält man die für alle Substanzen gültigen Zustandsisothermen, welche eine ähnliche Form, wie die in Fig. 18 gezeichneten, besitzen werden; setzt man z. B. $\vartheta = 1$, so wird für $\varphi = 1$ auch $\pi = 1$, d. h. diese Isotherme passiert den kritischen Punkt.

Den durch den kritischen Druck dividierten wollen wir mit van der Waals als den reduzierten Druck bezeichnen und entsprechend das reduzierte Volum und die reduzierte Temperatur als Quotienten von Volum bezw. Temperatur und ihren kritischen Werten definieren. Gleiche reduzierte Drucke, Volumina oder Temperaturen bezeichnet man wohl kürzer als übereinstimmende, und man sagt von zwei Substanzen, deren Drucke, Volumina und Temperaturen im obigen Sinne „übereinstimmen", sie befänden sich in „übereinstimmenden Zuständen".

Es ist nicht ganz leicht, sich einen Begriff von, man möchte fast sagen, der Kühnheit dieser Gleichung zu machen, die das gesamte Verhalten aller homogenen flüssigen und gasförmigen Substanzen gegenüber Aenderungen des Drucks, der Temperatur und des Volums zum Ausdruck zu bringen beansprucht (natürlich mit Ausnahme derjenigen Fälle, wo jene Aenderungen eine chemische Reaktion, z. B. Dissoziation oder Polymerisation, zum Gefolge haben). Es wird daher nützlich sein, auf einige Anwendungen jener Gleichung einzugehen, die einerseits zu ihrer Veranschaulichung beitragen, anderseits ihre Prüfung an der Erfahrung ermöglichen werden.

Anwendungen der Theorie der übereinstimmenden Zustände. Lösen wir die Gleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\,\varphi - 1) = 8\,\vartheta$$

nach φ auf, so wird

$$\varphi = f(\pi,\ \vartheta),$$

wo die Funktion f für alle Stoffe die gleiche ist; die Ausdehnung bei konstantem Druck π, die durch Temperatursteigerung von ϑ_1 auf ϑ_2 hervorgebracht wird, beträgt

$$\varphi_2 - \varphi_1 = f(\pi,\ \vartheta_2) - f(\pi,\ \vartheta_1).$$

Dividieren wir beide Seiten der Gleichung durch

$$\varphi_1 = f(\pi,\ \vartheta_1)$$

und beachten, dass $\varphi = \frac{v}{\varphi_0}$, so erhalten wir

$$\frac{v_2 - v_1}{v_1} = \frac{f(\pi, \vartheta_2) - f(\pi, \vartheta_1)}{f(\pi, \vartheta_1)};$$

v_1 und v_2 bedeuten die spezifischen Volumina der Flüssigkeit in gewöhnlichem Mass, und der Quotient $\frac{v_2 - v_1}{v_1}$ ist demgemäss die prozentische Ausdehnung, welche die Substanz durch die Temperaturerhöhung erfahren hat. Die rechte Seite der Gleichung ist unabhängig von der speziellen Natur der Substanz, also muss es auch die linke sein, d. h. die prozentische Ausdehnung, welche die verschiedensten Flüssigkeiten (oder Gase) erfahren, ist gleich gross, wenn man sie bei konstant erhaltenem übereinstimmendem Druck von einer übereinstimmenden Temperatur auf eine zweite erwärmt.

Diese Beziehung erlaubt das spezifische Volum einer beliebigen Flüssigkeit bei allen Temperaturen zu berechnen, wenn wir ihre kritische Temperatur und ihr spezifisches Volum bei einer einzigen Temperatur kennen, indem wir sie mit einer zweiten, bereits eingehend untersuchten Flüssigkeit vergleichen. Eine solche ist z. B. das Fluorbenzol, dessen spezifische Volumina bis zum kritischen Punkt ($\vartheta_0 = 560^0$) untersucht sind.

So beträgt das spezifische Volum des Aethyläthers bei 10^0 über dem Eispunkt 1,3794, und wir wollen berechnen, welches sein Wert bei $33{,}8^0$ sein wird. Zu diesem Ende berechnen wir aus

$$\vartheta_1 = \frac{273 + 10}{467{,}4} = 0{,}6055 \text{ und } \vartheta_2 = \frac{273 + 33{,}8}{467{,}4} = 0{,}6564$$

die beiden absoluten Temperaturen, ausgedrückt in Bruchteilen der kritischen ($467{,}4^0$). Die spezifischen Volumina des Fluorbenzols betragen bei den Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2, d. h. bei

$$T_1 = 560\ \vartheta_1 = 339{,}1 \text{ und } T_2 = 560\ \vartheta_2 = 367{,}6$$

in absoluter Zählung 1,0339 und 1,0741 (S. 235)', und die relative Volumzunahme des Fluorbenzols infolge einer Temperatursteigerung von $339{,}1^0$ bis auf $367{,}6^0$ (in absoluter Zählung) beträgt also

$$\frac{1{,}0741 - 1{,}0339}{1{,}0339} = 0{,}0389.$$

Dies ist nun aber die gesuchte Volumzunahme des Aethers, und sein spezifisches Volum beträgt somit bei $33{,}8^0$

$$1{,}3794 \,.\, 1{,}0389 = 1{,}4331,$$

was dem experimentell gefundenen (1,4351) sehr nahe kommt.

Die obigen spezifischen Volumina sind sämtlich unter Atmosphärendruck, also streng genommen nicht unter gleichem reduzierten oder übereinstimmenden Druck gemessen; da der kritische Druck des Fluorbenzols um etwa 20 % grösser ist als der des Aethers, so

müssten eigentlich für erstere Substanz die bei einem Druck von etwa 1,2 Atmosphären gemessenen spezifischen Volumina der Rechnung zu Grunde gelegt werden, was jedoch bei der geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten praktisch gänzlich belanglos ist. Allgemein kann ohne merklichen Fehler bei derartigen Rechnungen mit Flüssigkeitsvolumina der Atmosphärendruck als ein für alle Flüssigkeiten übereinstimmender angesehen werden.

In genau der entsprechenden Weise lässt sich das Resultat ableiten, dass die prozentische Volumverminderung, welche die verschiedensten Stoffe, Flüssigkeiten oder Gase, erfahren, gleich gross ist, wenn man bei konstant erhaltener übereinstimmender Temperatur den übereinstimmenden Druck auf einen zweiten, ebenfalls übereinstimmenden Wert erhöht. Der Kompressionskoeffizient (Volumverminderung eines Kubikzentimeters infolge Erhöhung des äusseren Drucks um 1 Atmosphäre) beträgt z. B. für Aether bei 0° 0,00011; nach obigem Satze muss er bei übereinstimmenden Temperaturen für alle Flüssigkeiten dem kritischen Drucke umgekehrt proportional sein. Für Chloroform z. B. berechnet er sich demgemäss zu $0{,}00011 \frac{36}{55} = 0{,}000072$ (55 bezw. 36 Atmosphären kritischer Druck des Chloroforms bezw. des Aethers) und zwar bezieht sich dieser Wert auf die mit Aether von 0° übereinstimmende Temperatur des Chloroforms, d. h. auf etwa 40°, weil die absolute kritische Temperatur des Aethers um $\frac{1}{7}$ ihres Betrages vermehrt die des Chloroforms liefert. Die Beobachtung lieferte bei dieser Temperatur etwa 0,000076.

Eine überaus anschauliche Prüfung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände verdankt man Amagat (Compt. rend. **128.** 30. 83, 1896). Zeichnet man für zwei Substanzen die Isothermen und nimmt als Einheit von Druck und Volumen ihre kritischen Werte, so müssen die beiden Kurvenscharen sich ineinander einordnen, d. h. ihr Gesamtbild muss so sein, als ob sie einer einzigen Substanz angehörten, oder es darf, mit anderen Worten, kein Schneiden zweier noch so benachbarten reduzierten Isothermen stattfinden. Ohne die kritischen Daten zu kennen, kann man dies in der Weise prüfen, dass man die gewöhnlichen (d. h. nicht reduzierten) Isothermen zweier Substanzen zeichnet und dann zusieht, ob es möglich ist, die Einheit von Druck und Volum bei der einen Substanz so ändern, dass ein Ineinanderreihen beider Isothermenscharen ohne gegenseitiges Schneiden erzielt wird. Diese Aenderung des Massstabes von Ordinate und Abszisse erreicht Amagat einfach in der Weise, dass er die eine Isothermenschar auf die andere mit (nahe) parallelem Lichte projiziert; wenn man dann die Grösse des Bildes und gleichzeitig durch Drehung der zu projizierenden Zeichnung um zwei senkrechte Achsen das Koordinatenverhältnis hinreichend ändert, so muss es möglich sein, eine Einordnung der projizierten Kurvenschar in die der anderen Substanz zu erzielen.

Dieselbe Prüfung erreicht C. Raveau (Journ. de phys. [3] **6.** 432, 1897) auf folgende, ebenfalls höchst ingeniöse und noch einfachere Weise, indem er anstatt Druck und Volum die Logarithmen dieser Grössen als Koordinaten aufträgt; dann kann man die Masseinheit von Druck und Volumen sehr einfach ändern, indem man zu den Logarithmen konstante Grössen addiert, und es müssen demgemäss die so gezeichneten Isothermenscharen zweier Substanzen sich durch ein-

faches Verschieben zum Einreihen ohne gegenseitiges Schneiden bringen lassen. Man prüft dies, indem man die eine Kurvenschar auf durchsichtigem Papier zeichnet und auf der zweiten geeignet hin und her schiebt.

Amagat und Raveau finden beide übereinstimmend für eine Reihe Substanzen [C_2H_4, CO_2, $(C_2H_5)_2O$, Luft] ein ausgezeichnetes Ineinanderreihen der Kurvenscharen, also eine vortreffliche Bestätigung der Theorie der übereinstimmenden Zustände.

Um weiterhin zu prüfen, ob die von van der Waals gegebene spezielle Form der Funktion $f(\pi, \varphi, \vartheta) = 0$ sich der Wirklichkeit anpasst, zeichnet Raveau die eine Isothermenschar nach der van der Waalsschen Gleichung, wobei wiederum anstatt p und v ihre Logarithmen als Koordinaten dienen. Es zeigt sich, dass diese Kurvenschar sich nicht genau in diejenige der Kohlensäure oder des Acetylens einreihen lässt, ohne dass ein Schneiden der Kurven eintritt, das sich selbst auf ziemlich weit entfernte Isothermen erstreckt. Damit ist in Uebereinstimmung mit dem Früheren erwiesen, dass die spezielle Form der Gleichung von van der Waals nur eine Annäherung darstellt; im allgemeinen wird sie natürlich um so grössere Abweichungen zeigen, je kleiner v ist, je mehr also die Korrektionsglieder b und $\frac{a}{v^2}$ in Betracht kommen.

Das Theorem der übereinstimmenden Zustände gilt übrigens, wie Meslin (Compt. rend. **116.** 135, 1893) bemerkt, für jede Zustandsgleichung, die, wie die van der Waalssche Gleichung, ebensoviel Konstanten enthält, wie bestimmende Zustandsgrössen, nämlich drei (Druck, Volum, Temperatur), und die kritischen Erscheinungen umfasst. Es wird dann nämlich stets möglich sein, ganz analog, wie es oben (S. 228) für die spezielle van der Waalssche Form der Zustandsgleichung durchgeführt wurde, die drei Konstanten a, b, R der allgemeinen Form

$$f(p, v, T, a, b, R) = 0$$

zu bringen auf die Form

$$f(p, v, T, \pi_0, \varphi_0, \vartheta_0) = 0.$$

Da nun diese Gleichung unabhängig von den gewählten Masseinheiten gelten muss, es aber anderseits ohne neue Festsetzungen nicht möglich ist, von den drei Zustandsgrössen eine durch eine andere oder eine beliebige Kombination der anderen auszudrücken (vgl. S. 5 und 6), so folgt, dass sich vorstehende Gleichung auf die Form

$$f\left(\frac{p}{\pi}, \frac{v}{\varphi}, \frac{T}{\vartheta}\right) = 0$$

bringen lassen muss; ausser den drei reduzierten Zustandsgrössen kann diese Gleichung nur noch von der Natur der Substanz unabhängige Zahlenfaktoren enthalten. — Ueber einige Bedingungen, denen diese Gleichung gehorchen muss, vgl. Brillouin (Journ. de Phys. [3] **2.** 113, 1893).

Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf. Die ursprüngliche sowohl wie auch die reduzierte Zustandsgleichung darf, wie wiederholt betont, nur auf eine homogene, sei es flüssige, sei es gasförmige Substanz Anwendung finden; ihre Gültigkeit hört auf, sobald teilweise Verdampfung oder teilweise Kondensation des betrachteten Fluidums eingetreten ist, und dementsprechend sagt die Zustandsgleichung nichts darüber aus, wann die Substanz durch Verdampfung oder Kondensation inhomogen wird, d. h. Grössen, wie Dampfdruck, Siedetemperatur, Volum des gesättigten Dampfes oder der Flüssigkeit liegen zunächst ausserhalb des Bereiches ihrer Anwendbarkeit.

In der Tat, betrachten wir eine beliebige Isotherme, z. B. die in Fig. 18 S. 225 für 13,1° nach der van der Waalsschen Formel gezeichnete, so suchen wir vergebens nach einem irgendwie markierten

Punkte, der uns den Beginn der Verflüssigung anzeigte; nur so viel wissen wir bereits aus dem Früheren, dass zum Dampfdruck p_0 drei Punkte der Kurve (nämlich $\alpha\gamma\varepsilon$) gehören müssen. Wohl aber lässt sich thermodynamisch ein einfacher Satz über die Lage der Geraden $\alpha\varepsilon$ ableiten. Wir können nämlich offenbar die Substanz aus dem durch den Punkt α in den durch den Punkt ε charakterisierten Zustand auf zwei Wegen isotherm und reversibel überführen, einmal auf der Geraden $\alpha\varepsilon$, dann aber auch auf dem geschlängelten Kurvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$. Die aufzuwendenden Arbeiten müssen nach S. 20 in beiden Fällen einander gleich sein, oder da diese durch den Ausdruck $\int_{v_0}^{v_0'} p\,dv$ gegeben sind, so muss das von den vier Geraden αv_0, $v_0 v_0'$, $v_0'\varepsilon$, $\alpha\varepsilon$ begrenzte Rechteck dem von den erstgenannten drei Geraden und dem geschlängelten Kurvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ begrenzten Flächenstück gleich sein. Dies verlangt aber, dass die Gerade $\alpha\varepsilon$ so gelegt wird, dass das von ihr und dem Kurvenstück $\alpha\beta\gamma$ begrenzte Flächenstück dem von ihr und dem Kurvenstück $\gamma\delta\varepsilon$ begrenzten Flächenstück gleich ist (Maxwell 1875, Clausius 1880). Freilich können wir diesen Beweis aus dem Grunde nicht für absolut zwingend ansehen, weil die Realisierung dieses Kreisprozesses unmöglich ist; immerhin aber wird der Satz durch diese Ueberlegung sehr wahrscheinlich gemacht. Es sei hier aber nochmals betont, dass so ein der ursprünglich rein kinetischen Theorie fremdes (rein thermodynamisches) Element hineinkommt.

Die Gleichheit der beiden beschriebenen Flächenstücke liefert eine neue von der Natur der Substanz unabhängige Beziehung

$$F(\pi, \vartheta, \varphi_1, \varphi_2) = 0,$$

in welcher π den reduzierten Dampfdruck, ϑ die reduzierte Siedetemperatur, φ_1 und φ_2 die reduzierten Volume von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf bezeichnen. Auch diese Gleichung bringt ähnlich, wie die S. 229 abgeleitete, ein ungemein umfassendes Naturgesetz zum Ausdruck, eben weil sie verlangt, dass die Natur der Funktion $F(\pi, \vartheta, \varphi_1, \varphi_2)$ für alle Substanzen die gleiche sein soll.

Obwohl wir von der speziellen Natur dieser Funktion keinen Gebrauch machen werden, wollen wir sie doch ihrer allgemeinen Wichtigkeit willen kurz ableiten; die Gleichheit der beiden Flächenstücke verlangt

$$\int_{v_0'}^{v_0} p\,dv = p_0 (v_0 - v_0')$$

oder, indem wir der Zustandsgleichung zufolge

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}$$

setzen und integrieren, wird

$$RT ln \frac{v_0 - b}{v_0' - b} + \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v_0'} = p_0 (v_0 - v_0').$$

Dividieren wir beide Seiten durch $\pi_0 \varphi_0$, ersetzen nach S. 228 R, a und b durch die kritischen Daten und führen die reduzierten Drucke, Volume und Temperaturen ein, so wird obige Gleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_1 \varphi_2}\right)(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{8}{3}\,\vartheta\, ln\, \frac{3\varphi_2 - 1}{3\varphi_1 - 1},$$

worin also

$$\pi = \frac{p_0}{\pi_0},\ \varphi_1 = \frac{v_0'}{\varphi_0},\ \varphi_2 = \frac{v_0}{\varphi_0},\ \vartheta = \frac{T}{\vartheta_0}$$

die reduzierten Zustandsgrössen bedeuten und wodurch die Natur der oben erwähnten allgemeinen Funktion klargestellt ist.

Ausser der soeben begründeten Gleichung

$$F(\pi, \vartheta, \varphi_1, \varphi_2) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

liefert die allgemeine Zustandsgleichung S. 229, angewandt einmal auf gesättigten Dampf, sodann auf die damit im Gleichgewicht befindliche Flüssigkeit zwei neue Relationen

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_1^{\,2}}\right)(3\varphi_1 - 1) = 8\vartheta \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_2^{\,2}}\right)(3\varphi_2 - 1) = 8\vartheta \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Indem wir aus (1) bis (3) einmal π und φ_2, sodann π und φ_1, schliesslich φ_1 und φ_2 eliminieren, erhalten wir drei Gleichungen

$$\varphi_1 = f_1(\vartheta),\ \varphi_2 = f_2(\vartheta),\ \pi = f_3(\vartheta),$$

in denen die drei Funktionen $f_1(\vartheta)$, $f_2(\vartheta)$, $f_3(\vartheta)$ wiederum unabhängig von der betreffenden Natur der Substanz sind.

Zählen wir also die Temperatur in Bruchteilen der kritischen, so sind die spezifischen Volumina des gesättigten Dampfes für alle Substanzen eine gleiche Temperaturfunktion, wenn wir die Volumina in Bruchteilen des kritischen zählen und dasselbe gilt für die Volumina der Flüssigkeiten, sowie für die Dampfdrucke.

Diesen Satz können wir auch so ausdrücken: bei gleichen reduzierten Siedetemperaturen sind für alle Substanzen die Quotienten von spezifischem Volum des gesättigten Dampfes durch kritisches Volum, vom spezifischen Volum der Flüssigkeit durch kritisches Volum und schliesslich von Dampfdruck durch kritischen Druck gleich gross.

Natürlich müssen nach diesem Satze die reduzierten spezifischen Volumina der verschiedensten Substanzen von Dampf und Flüssigkeit auch dann dieselben sein, wenn man sie bei gleichen Bruchteilen des kritischen Drucks miteinander vergleicht.

Prüfung durch Young. Diese Sätze sind neuerdings von S. Young[1]) einer eingehenden Prüfung unterzogen worden; leider gestattet es der Raum nicht, das gesamte in seiner Arbeit niedergelegte Zahlenmaterial mitzuteilen, welche als ein Beispiel einer sowohl experimentell, als rechnerisch gleich vollkommenen Untersuchung eines

[1]) Phil. Mag. **33.** 153 (1892).

Problems um so grössere Beachtung verdient, als dies Problem eine fundamentale und allgemeine Bedeutung besitzt, wie wenige der gesamten Physik und Chemie.

Der Weg, den Young einschlug, bestand darin, dass er die spezifischen Volumina in flüssigem Zustande und im Zustande gesättigten Dampfes, sowie die Dampfdrucke verschiedener Substanzen mit den Werten verglich, welche ein als Normalsubstanz gewählter Stoff in übereinstimmenden Zuständen lieferte. Als solcher empfahl sich das besonders gut untersuchte Fluorbenzol, dessen Daten, als einen wichtigen Ausgangspunkt für künftige Rechnungen, ich vollständig hersetze.

In der nachfolgenden Tabelle ist der Dampfdruck p in Millimetern, die Molekularvolumina von gesättigtem Dampf Mv_0 und von Flüssigkeiten Mv_0' sind in Kubikzentimetern gezählt. Die kritischen Daten der untersuchten Stoffe, soweit sie teils von Young allein, teils in Gemeinschaft mit Ramsay gemessen wurden, enthält die zweite auf folgender Seite befindliche Tabelle[1]):

Fluorbenzol.

Molekulargewicht $M = 95{,}8$.

T	p	Mv_0	Mv_0'	Beobachtete Dampfdichte / Theoretische Dampfdichte
272,27	20	—	91,47	—
289,3	50	—	93,20	—
303,9	100	—	94,92	—
320,25	200	—	96,80	—
338,75	400	—	99,05	—
358,1	760	—	101,59	—
367,3	1 000	22 000	102,90	1,037
382,0	1 500	15 000	105,10	1,056
393,25	2 000	11 400	107,00	1,073
410,4	3 000	7 680	110,03	1,107
423,8	4 000	5 785	112,64	1,138
434,85	5 000	4 634	114,98	1,166
444,25	6 000	3 857	117,06	1,193
452,8	7 000	3 298	119,14	1,217
460,4	8 000	2 871	121,19	1,247
473,6	10 000	2 265	125,04	1,300
484,95	12 000	1 862	128,80	1,349
499,7	15 000	1 447	134,64	1,431
519,7	20 000	1 009	145,08	1,600
536,0	25 000	733	158,40	1,818
544,5	28 000	601	169,35	2,011
550,0	30 000	516	179,40	2,206
555,0	32 000	440	193,0	2,450
559,55	33 912	270,4	270,4	3,79

[1]) Phil. Mag. [5] **34.** 505 (1892).

Kritische Daten.

Substanz	Formel	Molekulargewicht	ϑ_0	π_0	φ_0
Fluorbenzol	C_6H_5F	95,8	559,55	33 912	2,822
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	112,2	633	33 912	2,731
Brombenzol	C_6H_5Br	156,6	670	33 912	2,059
Jodbenzol	C_6H_5J	203,4	721	33 912	1,713
Benzol	C_6H_6	77,84	561,5	36 395	3,293
Kohlenstofftetrachlorid . .	CCl_4	153,45	556,15	34 180	1,799
Zinnchlorid	$SnCl_4$	259,3	591,7	28 080	1,347
Aether	$(C_2H_5)_2O$	73,84	467,4	27 060	3,801
Methylalkohol	CH_3OH	31,93	513,0	59 760	3,697
Aethylalkohol	C_2H_5OH	45,90	516,1	47 850	3,636
Propylalkohol	C_3H_7OH	59,87	536,7	38 120	3,634
Essigsäure	CH_3COOH	59,86	594,6	43 400	2,846

Die kritischen Volumina sind nicht direkt beobachtet, sondern nach der Regel von Cailletet und Mathias[1]) extrapoliert, wonach das arithmetische Mittel zwischen der Dichte des gesättigten Dampfes und der der Flüssigkeit mit der Temperatur linear abnimmt; extrapoliert man diesen Mittelwert für die kritische Temperatur, so erhält man die kritische Dichte.

Die auf der nebenstehenden Seite abgedruckte Tabelle enthält einen Auszug aus den Berechnungen Youngs. Die ersten drei Horizontalkolumnen enthalten den Vergleich der darüberstehenden Substanz mit Fluorbenzol bei korrespondierenden Temperaturen, die unter ϑ verzeichnet sind, während unter T sich die absoluten Temperaturen des Fluorbenzols befinden; und zwar enthält die erste Kolumne das Molekularvolumen des gesättigten Dampfes der Substanz, dividiert durch das des Fluorbenzols; die zweite das Molekularvolumen der flüssigen Substanz, dividiert durch das des Fluorbenzols, die dritte den Dampfdruck der Substanz, dividiert durch den des Fluorbenzols. Die vierte Kolumne enthält die Siedetemperaturen der Substanz beim reduzierten Druck π, dividiert durch die des Fluorbenzols, die sich auf den gleichen reduzierten Druck bezieht, während unter p die wirklichen Dampfdrucke des Fluorbenzols sich befinden.

Beispielsweise beträgt das Molekularvolumen des gesättigten Dampfes von Alkohol bei der absoluten Temperatur $T = 338{,}75$ 45700 ccm; die reduzierte Temperatur beträgt somit

$$\vartheta = \frac{338{,}75}{516{,}1} = 0{,}656,$$

indem 516,1 die kritische Temperatur des Alkohols bezeichnet. Die übereinstimmende Temperatur des Fluorbenzols beträgt

[1]) Compt. rend. **102.** 1202 (1886).

			Korrespondierende Temperatur. Molekularvolumen des Dampfes der Flüssigkeit					Dampfdruck					Korrespondierender Druck. Siedetemperatur	
T C_6H_5F	ϑ	C_6H_5F	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5J	C_6H_6	CCl_4	$SnCl_4$	$(C_2H_5)_2O$	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	CH_3COOH	
367,3	0,656	1,000	1,118	1,174	1,272	0,842	0,828	1,336	1,101	1,244	2,076	2,678	0,894	
410,4	0,733	„	1,150	1,201	1,293	0,885	0,895	1,316	1,083	0,945	1,414	1,714	0,818	
460,4	0,822	„	1,143	1,189	—	0,923	0,988	1,300	1,054	0,729	1,028	1,216	0,745	
519,7	0,928	„	—	—	—	0,926	0,977	1,262	1,030	0,572	0,763	0,943	0,681	
559,55	1,000	„	—	—	—	0,940	—	—	—	—	—	—	0,631	
272,25	0,486	1,000	1,1247	1,1802	1,2761	0,9457	—	1,2657	—	—	—	—	0,6215	
358,1	0,639	„	1,1238	1,1805	1,2782	0,9487	1,0273	1,2744	1,0297	0,4136	0,5971	0,7748	0,6198	
410,4	0,733	„	1,1236	1,1793	1,2777	0,9489	1,0280	1,2775	1,0279	0,4087	0,5895	0,7661	0,6191	
460,4	0,822	„	1,1249	1,1824	—	0,9481	1,0257	1,2797	1,0302	0,4048	0,5861	0,7633	0,6171	
519,7	0,928	„	—	—	—	0,9499	1,0281	1,2913	1,0357	0,4047	0,5859	0,7711	0,6204	
559,55	1,000	„	—	—	—	0,9400	—	—	—	—	—	—	0,6310	
272,25	0,486	1,000	0,998	0,987	0,985	1,338	1,460	0,706	—	—	—	—	0,476	
358,1	0,639	„	1,005	0,998	0,998	1,200	1,206	0,778	0,740	0,678	0,409	0,323	0,708	
410,4	0,733	„	0,993	0,988	0,997	1,144	1,117	0,805	0,761	0,966	0,681	0,573	0,859	
460,4	0,822	„	1,000	1,007	—	1,114	1,066	0,821	0,785	1,259	0,962	0,810	1,008	
519,7	0,928	„	1,007	—	—	1,088	1,029	0,828	0,804	1,583	1,253	1,028	1,190	
559,55	1,000	„	—	—	—	1,073	1,008	0,828	0,798	1,762	1,411	1,124	1,280	
p C_6H_5F	π													
20	0,0006	1,000	1,1315	1,1985	1,2902	0,9890	0,9699	1,0679	—	1,0127	1,0494	1,0997	1,1278	
760	0,0023	„	1,1307	1,1980	1,2889	0,9932	0,9774	1,0633	0,8411	0,9859	1,0061	1,0482	1,1151	
3 000	0,0085	„	1,1321	1,1988	1,1890	0,9963	0,9826	1,0607	0,8394	0,9667	0,9801	1,0117	1,1045	
8 000	0,2260	„	1,1315	1,1965	—	0,9987	0,9864	1,0585	0,8370	0,9485	0,9577	0,9904	1,0905	
20 000	0,5900	„	1,1300	—	—	1,0015	0,9910	1,0574	0,8343	0,9260	0,9347	0,9690	1,0718	
33 912	1,0000	„	—	—	—	1,0085	0,9989	1,0575	0,8353	0,9168	0,9223	0,9592	1,0626	

$$T = 559{,}55 \quad \vartheta = 367{,}3^{\circ};$$

in der Tabelle S. 235 findet sich das Molekularvolumen des gesättigten Dampfes von Fluorbenzol bei dieser Temperatur 22000, und der Quotient somit

$$\frac{45700}{22000} = 2{,}076,$$

welche Zahl wir in der Tat als zu $\vartheta = 0{,}656$ gehörig in der ersten Reihe der ersten Kolumne unter C_2H_5OH verzeichnet finden.

Aus der Betrachtung der Tabelle S. 237 geht nun hervor, dass, was zunächst die Vergleichung bei übereinstimmenden Temperaturen anlangt, für die drei Halogenderivate des Benzols die Forderungen der Theorie sehr gut zutreffen, wie die Konstanz der Vertikalreihen zeigt, dass aber für Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Zinnchlorid und Aether die in einer Vertikalreihe jeder einzelnen Kolumne verzeichneten Zahlen nicht konstant sind, wie es sein sollte, sondern regelmässige Ab- und Zunahme erkennen lassen, und dass bei Essigsäure und den drei Alkoholen die Abweichungen noch viel grösser, und allein für die Molekularvolume im flüssigen Zustande die Forderungen der Theorie befriedigend erfüllt sind. Der Vergleich der Siedetemperaturen bei übereinstimmenden Drucken liefert, wiederum mit Ausnahme der zuletzt genannten Substanzen, sehr gute Resultate. Dass übrigens beim Vergleich der Siedetemperaturen bei übereinstimmendem Druck die Quotienten weniger schwanken, als wenn man die Dampfdrucke bei übereinstimmenden Temperaturen vergleicht, ist leicht erklärlich; da die Drucke etwa im Verhältnis von 16000 : 1 abnehmen, wenn die reduzierte Temperatur ϑ von 1 auf etwa 0,5 sinkt, so müssen Ungenauigkeiten der Theorie viel deutlicher sich zeigen, wenn man die Quotienten der Drucke, als wenn man die der Temperaturen bildet.

Aus den Gleichungen S. 227 berechnet sich das kritische Volum φ_0 zu

$$\varphi_0 = \frac{3}{8} \frac{R\vartheta_0}{\pi_0};$$

bei Gültigkeit der Gasgesetze bis zum kritischen Punkte sollte es

$$\frac{R\vartheta_0}{\pi_0}$$

betragen; wir finden also für jede Substanz die wirkliche kritische Dampfdichte $= \frac{8}{3}$ der theoretischen (d. h. der nach Avogadros Regel berechneten).

Dieser Satz bewährt sich insofern, als Young[1]) in der Tat (abgesehen von den Alkoholen und der Essigsäure) den S. 226 mitgeteilten Werten des kritischen Volums zufolge die kritische Dampfdichte als ein für die untersuchten Substanzen gleiches Vielfaches der theoreti-

[1]) Phil. Mag. [5] **34.** 507 (1892).

schen fand; nur war sie nicht $\frac{8}{3}$ (= 2,67), sondern 3,7 bis 3,8mal so gross, wie die theoretische. Allgemein ist recht genau bei übereinstimmenden Drucken (weniger genau bei übereinstimmenden Temperaturen) das Verhältnis der beobachteten zur berechneten Dampfdichte gleich gross; für Fluorbenzol sind die Quotienten S. 235 berechnet.

In einer weiteren ausführlichen Arbeit haben Young und Thomas (Trans. Chem. Soc. 1893, p. 1191) das Verhalten einer Reihe Ester untersucht, In der folgenden Tabelle sind die reduzierten Temperaturen und Volumina für diese, wie für die früher untersuchten Substanzen zusammengestellt, die zum reduzierten Druck 0,08846 gehören.

Substanzen	Reduzierte Zustandsgrössen (S. 234)		
	ϑ	φ_1	φ_2
Methylformiat	0,7348	0,4007	29,4
Aethylformiat	0,7385	0,4004	29,6
Methylacetat	0,7445	0,3992	30,2
Propylformiat	0,7430	0,4010	29,4
Aethylacetat	0,7504	0,4006	30,3
Methylpropionat	0,7485	0,4006	29,6
Propylacetat	0,7541	0,3994	29,75
Aethylpropionat	0,7540	0,3996	30,05
Methylbutyrat	0,7522	0,4005	29,5
Methylisobutyrat	0,7502	0,4021	29,2
Methylalkohol	0,7734	0,3949	34,2
Aethylalkohol	0,7794	0,4047	32,1
Propylalkohol	0,7736	0,4028	31,1
Essigsäure	0,7624	0,4106	25,5
Aethyläther	0,7371	0,4044	28,2
Fluorbenzol	0,7334	0,4067	28,4
Chlorbenzol	0,7345	0,4046	28,65
Brombenzol	0,7343	0,4041	28,4
Jodbenzol	0,7337	0,4042	28,45
Benzol	0,7282	0,4053	28,2
Kohlenstofftetrachlorid	0,7251	0,4072	27,4
Zinnchlorid	0,7357	0,4021	28,1

Innerhalb der einzelnen Gruppen stimmt das Theorem der übereinstimmenden Zustände für die Flüssigkeitsvolume φ_1 ausgezeichnet, für die Temperaturen ϑ und Dampfvolume φ_2 ziemlich. — Der Vergleich der reduzierten Zustandsgrössen des Isopentans mit denen des Benzols fiel ganz im Sinne des Theorems der übereinstimmenden Zustände aus (Young, Proc. Phys. Soc. London 1894—95, p. 602).

Die S. 234 entwickelte spezielle Form der Zustandsgleichung für die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf stimmt mit den Beobachtungen gar nicht überein (vgl. Riecke, Gött. Nachr. 1894, Nr. 2), ein weiterer Beweis (vgl. S. 232).

dass die spezielle Form der van der Waalsschen Zustandsgleichung für die Materie in stärker komprimiertem Zustande wohl qualitativ, aber nicht numerisch stimmt.

Wärmeinhalt von komprimierten Gasen und von Flüssigkeiten. Wir wollen uns schliesslich noch davon Rechenschaft geben, wie im Sinne der kinetischen Theorie von van der Waals gewisse, den Wärmeinhalt gasförmiger und flüssiger Stoffe betreffende Fragen zu beantworten sind. Sehen wir von der gegen den äusseren Druck geleisteten Arbeit ab, deren kalorisches Aequivalent sich ja in jedem Falle leicht und genau ermitteln lässt, so wird bei Gasen, wie bei Flüssigkeiten zugeführte Wärme einerseits die lebendige Kraft der Moleküle erhöhen, anderseits dadurch, dass gleichzeitig infolge der thermischen Ausdehnung die Moleküle voneinander entfernt werden, gegen die Molekularkräfte eine gewisse Arbeit leisten. Da nun letztere sehr stark mit der Verdichtung zunehmen, so muss dieser Betrag bei Flüssigkeiten viel grösser sein, als bei Gasen, bei welchen er sogar, hinreichende Verdünnung vorausgesetzt, unmerklich ist, und hierdurch erklärt sich denn auch die ganz allgemeine Erscheinung, dass die spezifische Wärme einer Flüssigkeit stets grösser ist, als die ihres Dampfes (S. 62). Würde man eine Flüssigkeit während der Erwärmung auf konstantem Volumen erhalten, so müsste (vorausgesetzt, dass die Theorie von van der Waals auf sie streng anwendbar ist), ihre spezifische Wärme ebenso gross sein, wie die ihres Dampfes, natürlich letztere ebenfalls bei konstantem Volum genommen. Die gleiche Schlussfolgerung gilt für komprimierte Gase; hier fanden Mallard und Le Chatelier in der Tat (S. 48), dass selbst bis zu Drucken von 6000 bis 7000 Atmosphären die spezifische Wärme bei konstantem Volum vom Volum unabhängig war. Erwärmt man flüssiges Wasser in der Nähe von 4°, so ändert sich bekanntlich sein Volum nicht; dass trotzdem die spezifische Wärme im flüssigen Zustande viel grösser ist als im gasförmigen, bietet eine Ausnahme, die ebensowenig aus der Theorie von van der Waals zu erklären ist, wie die gesamten Dichteanomalien dieser Substanz.

Hingegen spricht folgendes Resultat, wie mir scheint, schlagend zu Gunsten obiger Folgerung. Aus der S. 58 abgeleiteten Gleichung

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

folgt für

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = 0, \; p = AT - B,$$

wenn wir mit A und B zwei Integrationskonstanten bezeichnen. Tatsächlich fanden Ramsay und Young[1]), dass der Druck einer auf konstantem Volum erhaltenen, flüssigen oder gasförmigen Substanz linear mit der Temperatur variiert, oder dass mit anderen Worten die Isochoren (Kurven, die angeben, wie bei konstantem Volum der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 1. 433 (1887), 8. 49, 63 (1889).

Druck variiert) gerade Linien sind. Uebrigens kann man letzteres Resultat auch der Zustandsgleichung (S. 218) direkt entnehmen, indem wir sie in der Form

$$p = \frac{R}{v - b} T - \frac{a}{v^2}$$

schreiben; es ist also

$$A = \frac{R}{v - b} \text{ und } B = \frac{a}{v^2}.$$

Wie wir S. 51 sahen, erscheint bei Kompression eines idealen Gases die geleistete Arbeit in seinem Innern als Wärme; bei stärkerer Kompression wird auch dies Gesetz, wie die anderen Gasgesetze, ungenau und es bietet eine interessante Frage, wie im Lichte der Theorie von van der Waals diese Abweichungen aufzufassen sind.

Die Beantwortung ist einfach; bei Annäherung der Moleküle durch die Kompression leistet ihre gegenseitige Anziehung eine gewisse Arbeit, die in Gestalt von Wärme erscheint und somit es bedingt, dass bei der Kompression eine grössere Wärmemenge entwickelt wird, als der aufgewandten Arbeit entspricht. Das Maass dieser Anziehungskräfte ist der Molekulardruck

$$K = \frac{a}{v^2};$$

die bei der Kompression vom Volum v_1 auf v_2 infolge jener Kräfte entwickelte Wärme beträgt also

$$\int_{v_1}^{v_2} K\, dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2}\, dv = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right).$$

Dilatiert sich ein Gas ohne Leistung äusserer Arbeit, indem es z. B. in ein Vakuum einströmt, so muss obige Wärmemenge absorbiert werden. Tatsächlich konnte van der Waals[1]) durch Berechnung der von Joule und Thomson mit Luft und Kohlensäure angestellten Versuche obige Formel quantitativ bewahrheiten.

Auch über die Verdampfungswärme liefert die Theorie Aufschluss; zunächst ist ohne weiteres ersichtlich, dass sie beim kritischen Punkt auf Null herabsinken muss, weil hier jeder Unterschied zwischen Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf aufhört. Eine experimentelle Bestätigung fand dieser Satz durch die Messungen, die Mathias[2]) an Kohlensäure und Stickoxydul anstellte; derselbe folgt übrigens auch mit Notwendigkeit aus der Clausiusschen Formel

$$l = T \frac{dp}{dT} (v_0 - v_0'),$$

die beim kritischen Punkt wegen $v_0 = v_0'$, ebenfalls $l = 0$ liefert.

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und mit Bakker[3])

[1]) Kontinuität etc. S. 114 ff.
[2]) Ann. chim. phys. [6] **21.** 69 (1890).
[3]) Vgl. darüber Bakker, Zeitschr. physik. Chem. **18.** 519 (1895).

(1888) die Verdampfungswärme aus den Molekularkräften berechnen. Kondensiert sich ein Gas ohne Zufuhr äusserer Arbeit, so leisten die Molekularkräfte die oben berechnete Arbeit, die in Gestalt von Wärme erscheinen muss; berechnen wir letztere nach S. 61 für eine g-Molekel, so ergibt sich

$$\lambda - p\,(v_0 - v_0') = a\left(\frac{1}{v_0'} - \frac{1}{v_0}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin v_0' das Volum der g-Molekel im flüssigen, v_0 dasjenige im gasförmigen Zustande bedeutet. Verglichen mit der S. 233 abgeleiteten Gleichung

$$RT\ln\frac{v_0 - b}{v_0' - b} + \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v_0'} = p\,(v_0 - v_0') \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wird ferner

$$\lambda = RT\ln\frac{v_0 - b}{v_0' - b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Aus den kritischen Daten berechnet sich nach S. 228

$$a = \frac{27}{64}\,\frac{R^2\,\vartheta_0^2}{\pi_0};$$

handelt es sich um die Verdampfungswärme beim Siedepunkt, so ist v_0 sehr gross im Verhältnis zu v_0' und daher ebenso $\frac{1}{v_0'}$ im Verhältnis zu $\frac{1}{v_0}$ und wir finden für die molekulare Verdampfungswärme aus (1):

$$\lambda = \frac{27}{64}\,\frac{R^2\,\vartheta_0^2}{\pi_0\,v_0'} + RT.$$

Für Benzol ist

$\vartheta_0 = 561°$, $\pi_0 = 48$ Atm., $v_0' = 0{,}096$ Lit., $T = 273 + 80$;

setzen wir $R = 0{,}0821$, so erhalten wir λ in Literatmosphären (S. 52); nehmen wir durch Multiplikation mit 24,25 die Reduktion auf cal. vor, so wird $\lambda = 5413$ anstatt 7200 cal. Diese Forderung der Theorie stimmt also ebenfalls nur mit grober Annäherung, aber gerade hier liegt es vielleicht besonders nahe, die Abweichung auf eine teilweise Bildung von komplexen Molekülen bei der Kondensation zurückzuführen, die auf die Verdampfungswärme vergrössernd einwirken muss. Immerhin ist es nicht ganz ohne Interesse, dass man aus den kritischen Daten die Verdampfungswärme so einfach wenigstens annähernd berechnen kann, und dass im Einklang mit der Erfahrung die Formel (1) eine allmähliche Abnahme bis zum kritischen Punkt ergibt, woselbst sie auf Null herabsinkt.

Aehnlich findet sich für

Aether	$\lambda = 4600$	anstatt	6640	beim Siedepunkt
Tetrachlorkohlenstoff .	$\lambda = 5250$	„	7100	„ „
Zinntetrachlorid . .	$\lambda = 6270$	„	7900	„ „
Aethylalkohol . . .	$\lambda = 5640$	„	10500	bei 0°
Aethylacetat	$\lambda = 5500$	„	9000	„ „

In allen Fällen gibt der Versuch also höhere Werte, als die Theorie verlangt.

Gleichung (3), die oben durch Kombination der rein kinetisch gewonnenen Gleichung (1) mit der rein thermodynamisch erhaltenen Gleichung (2) sich ergab, lässt sich auch direkt kinetisch ableiten, wie Kammerlingh Onnes zeigte (Verh. d. Akad. d. Wissensch. Amsterdam 1881; Arch. Néerl. **30.** 101, 1897), vgl. dazu auch W. Voigt, Gött. Nachr. 1897, Heft 3. Eine eingehende Behandlung dieses Problems, das mit der kinetischen Begründung des zweiten Wärmesatzes offenbar aufs engste zusammenhängt, findet sich bei Boltzmann, Gastheorie II, S. 167 ff.

Kritik der Ergebnisse. Durch das oben mitgeteilte Zahlenmaterial ist erwiesen, dass die Sätze von van der Waals gegenüber einer strengen Prüfung an der Erfahrung nicht bestehen, sondern dass, so gut sie qualitativ das Verhalten flüssiger und gasförmiger Stoffe erklären, doch unzweifelhafte numerische Abweichungen zwischen Theorie und Versuch vorliegen.

Es fragt sich nun, ob dieselben derart sind, dass die ganze Theorie aufzugeben ist, oder ob es möglich sein wird, von den beobachteten Abweichungen sich durch eine Abänderung oder Fortbildung der Theorie Rechenschaft zu geben. Die Entscheidung kann keinen Augenblick zweifelhaft sein; die Erfolge der Theorie sind so unleugbar, das Gebiet der Erscheinungen, das sie zu beherrschen beansprucht, so ausgedehnt, dass es eine im höchsten Maasse dankbare Aufgabe sein würde, den Abweichungen nachzugehen und sorgfältig zu prüfen, nach welchen Seiten hin eine Umgestaltung oder Erweiterung der Theorie unerlässlich ist. Die Untersuchung der Abänderung, welche an den Gasgesetzen anzubringen war, damit sie den Tatsachen besser sich anpassten, führte van der Waals zu seinen bewundernswerten Entdeckungen; sollte nicht vielleicht der Wunsch, den Gesetzen von van der Waals nun wiederum eine grössere Genauigkeit zu verleihen, von ebenso überraschenden und unerwarteten Erfolgen gekrönt werden?

Die bisherigen Resultate der Prüfung der Theorie von van der Waals lassen sich wohl in folgender Weise präzisieren; die Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

gilt exakt nur für nicht zu stark komprimierte Gase, sie versagt bereits in der Nähe des kritischen Punktes. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände, das ja nicht an die spezielle Form obiger Zustandsgleichung gebunden ist, gilt in weiter Ausdehnung; insbesondere erlaubt es auch, das Volumen von Flüssigkeiten, also auch ihre thermische Dilatation und ihre Kompressibilität, recht genau zu ermitteln. Erheblich weniger gut aber stimmt das Theorem bei der numerischen Berechnung der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf (Druck und Volumen des gesättigten Dampfes). Es liegt jedoch die Vermutung nahe, dass gerade hier eine, wenn bisweilen auch nur geringfügige Polymerisation der Moleküle die Abweichungen verursacht und es scheint daher keineswegs ausgeschlossen, dass das Theorem der übereinstimmenden Zustände den Rang eines exakten Naturgesetzes besitzt. Zu der gleichen Auffassung gelangte auch Kirstine Meyer bei einer numerischen Prüfung der Theorie der übereinstimmenden Zustände (Zeitschr. physik. Chem. **32.** 1, 1900).

Ob sich die Zustandsgleichung überhaupt in geschlossener Form darstellen

lässt, ist zunächst natürlich eine offene Frage; die Aenderungen, die an der Formel von van der Waals anzubringen sind, hat auf meine Veranlassung neuerdings Reinganum (Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung, Diss., Göttingen 1899) kritisch untersucht. Besonders gross sind die Abweichungen, wenn es sich um die Berechnung von Ausdehnungswärmen handelt; Reinganum zeigt, hieran anknüpfend, dass die Attraktionskonstante a eine starke Volumfunktion und mässige Temperaturfunktion ist. Da nun die Attraktionskräfte auch auf die Volumkorrektion b insofern von Einfluss sein müssen, als sie auf die Stösse der Moleküle beschleunigend wirken, so wird auch b mit Dichte und Temperatur veränderlich. Bei grösseren Dichten wird die Behandlungsweise von van der Waals immer richtiger. Auf diesem Wege gelangt Reinganum zu einer Zustandsgleichung, die zum Teil deduktiv, zum Teil empirisch aus den Beobachtungen von Young abgeleitet wird:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} e^{\frac{\varepsilon}{T}}\right) \cdot \frac{\left(v - \beta e^{\frac{\gamma}{T}}\right)^4}{v^3} = R\,T;$$

darin ist β das von den Molekülen eingenommene Volum und für ε und γ gelten die Ausdrücke

$$\varepsilon = \frac{0{,}0345\, a \left[(v - 2\beta)^3 + 12{,}2\,\frac{\beta^4}{v}\right]}{\beta R v^3}; \quad \gamma = \frac{0{,}0726\, a \left[(v - 2\beta)^3 + 3{,}34\,\frac{\beta^4}{v}\right]}{\beta R v^3}.$$

Mit Hilfe der Methode von Raveau (S. 231) zeigt Reinganum, dass seine Zustandsgleichung in der Tat den Beobachtungen sich vortrefflich anschmiegt.

Wegen weiterer Abänderungen der ursprünglichen Gleichung von van der Waals vgl. auch van der Waals, Zeitschr. physik. Chem. **38.** 257 (1901).

Kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes. Die Versuche, in die Konstitution der festen Körper mittels molekulartheoretischer Betrachtungen einzudringen, befinden sich noch in den ersten Anfängen. Die Annahme, nach der die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der absoluten Temperatur proportional und von der Natur des Moleküls unabhängig sein soll, wird sich möglicherweise wie bei den Gasen und Flüssigkeiten auch hier durchführen lassen; nur liegt die Vermutung nahe, dass die Wärmebewegung der Moleküle fester Körper in einer Schwingung um eine bestimmte Gleichgewichtslage besteht, in welcher sie durch die Kohäsionskräfte festgehalten werden, und dass nicht jedes einzelne Molekül, wie bei den Gasen und Flüssigkeiten, seinen Ort fortwährend wechseln kann. Auf diesem Wege werden in der Tat die Eigentümlichkeiten des festen Aggregatzustandes verständlich.

Zugeführte Wärme wird hiernach in dreierlei Weise wirksam sein: 1. sie wird die lebendige Kraft der Moleküle und der Atome im Moleküle erhöhen; 2. sie wird Arbeit gegen die Kohäsionskräfte leisten; 3. sie wird Arbeit gegen den äusseren Druck leisten; wegen der geringen Volumänderung der starren Körper beim Erwärmen wird allerdings der dritte Anteil und vielleicht auch der zweite zu vernachlässigen sein. Ueber Versuche, auf Grund der obigen Annahme und noch anderer Voraussetzungen weiter vorzudringen, kann hier näheres nicht berichtet werden.

Besonders bemerkenswert erscheint der Vorgang der Kristallisation vom molekulartheoretischen Standpunkte aus. Wir haben uns

nämlich offenbar vorzustellen, dass zur Entstehung eines Kristalls (z. B. in einer unterkühlten Schmelze oder in einer übersättigten Lösung) eine nicht unbedeutende Anzahl von Molekülen in einem Punkte und zwar in einer zur Bildung des Kristalls geeigneten Konstellation zusammentreffen muss; höchst wahrscheinlich besteht sogar das kleinste überhaupt existenzfähige Kristallindividuum bereits aus einer sehr grossen Zahl von Molekülen. Wir erkennen also, dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Kristallen sehr klein werden kann, und die Erfahrung lehrt denn auch in Uebereinstimmung damit, dass es in unterkühlten Schmelzen u. dgl. bisweilen sehr langer Zeiträume bedarf, bis es zu einer Bildung von Kristallen kommt, und dass kristallinische Niederschläge u. dgl. aus einer im Verhältnis zur Zahl der kristallisierenden Moleküle stets nur ungeheuer kleinen Zahl von Kristallisationszentren (Kristallisationsflitterchen) bestehen.

Der Umstand, dass es in scheinbar völlig homogenen Schmelzen oder Lösungen zur Bildung von Kristallen an diskreten Punkten kommen kann, ist zugleich ein überaus schlagender Beweis für die Brauchbarkeit der kinetischen Molekulartheorie überhaupt, die es uns allein erklärlich macht, dass infolge besonderer Konstellationen der Molekularbewegungen auch im Inneren scheinbar homogener Flüssigkeiten Verschiedenheiten an räumlich im Verhältnis zu den Molekulardimensionen weit getrennten Orten zur Sichtbarkeit gelangen können.

Nach G. Tammann (Zeitschr. physik. Chem. **25.** 441, 1898) dürfte die Zahl der Punkte, von denen aus die Kristallisation in einer unterkühlten Schmelze beginnt, auch unter günstigen Umständen 1000 pro Minute und Kubikmillimeter kaum übersteigen. Mit zunehmender Unterkühlung nimmt ihre Zahl (sogen. „Kernzahl") zunächst zu, um bei stärkerer Unterkühlung abzunehmen und bei sehr starker Unterkühlung praktisch auf Null zu sinken (vgl. auch S. 100).

Die molekulartheoretische Deutung dieses auffallenden Verhaltens scheint mir folgende zu sein. Je stärker die Unterkühlung ist, um so kleiner wird das kleinste noch existenzfähige Kristallindividuum und umso grösser daher die Wahrscheinlichkeit einer zu seiner Bildung geeigneten Konstellation der Molekularbewegung. Anderseits aber nimmt mit abnehmender Temperatur die Lebhaftigkeit der Molekularbewegung ab, wodurch der Eintritt der geeigneten Konstellation erschwert wird und beim absoluten Nullpunkt selber wird die Bildung eines Kristalls zur Unmöglichkeit. Das Zusammenwirken beider Faktoren führt offenbar zu dem von Tammann beobachteten Ergebnis. — Vgl. hiezu besonders auch Küster, Zeitschr. anorg. Chem. **33.** 363 (1903).

Kinetische Theorie von Gemischen. Wir haben bei unseren bisherigen molekulartheoretischen Betrachtungen stets eine chemisch einheitliche Substanz vor Augen gehabt, eine Substanz also, die aus lauter gleichartigen Molekülen besteht. Es erhebt sich nun die Frage, wie die früheren Betrachtungen zu modifizieren sind, wenn es sich um ein Gemisch handelt. Hier sind nun zwei Fälle zu unterscheiden; die verschiedenartigen Moleküle des Gemisches können aufeinander chemisch einwirken, oder aber sie verhalten sich gegen einander indifferent. Im ersteren Falle ist zu beachten, dass sich der chemische Gleichgewichtszustand, der sich im Gemische herstellt, im allgemeinen mit Druck, Volumen und Temperatur ändern wird; ein

derartiges Gemisch ist z. B. der Dampf von Essigsäure, der teils aus doppelten, teils aus normalen Molekülen besteht, deren Verhältnis je nach den äusseren Bedingungen wechselt. In der Verwandtschaftslehre werden wir uns mit solchen Gemischen ausführlich zu beschäftigen haben; die nachfolgenden Bemerkungen sollen sich demgemäss nur auf aus chemisch indifferenten Molekülen bestehende Gemische beziehen.

Auf ein derartiges homogenes, sei es flüssiges, sei es gasförmiges Gemisch ist nun die van der Waalssche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

offenbar ohne weiteres zu übertragen. Tatsächlich ist sie denn auch ebenso gut auf stark komprimierte atmosphärische Luft wie auf ein einheitliches Gas anwendbar; nur die Bedeutung der Konstanten a und b ist eine etwas andere wie bei reinen Substanzen, und ihre Grösse ändert sich mit dem Mengenverhältnis des Gemisches.

Van der Waals (Zeitschr. physik. Chem. **5.** 134, 1890) gibt für die Berechnung der Konstanten a_m und b_m eines Gemisches, das aus $1-x$ Molen der einen und x Molen der anderen Komponente zusammengesetzt ist, die Gleichungen

$$a_m = a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2$$
$$b_m = b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2.$$

a_1 und b_1 sind die Konstanten für den ersten, a_2 und b_2 für den zweiten Stoff, a_{12} ist die Attraktionskonstante zwischen den beiden, b_{12} die Volumkonstante für die Kombination. Für b_{12} gilt die Gleichung:

$$\sqrt[3]{b_{12}} = \frac{1}{2}\left\{\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}\right\}.$$

Hienach liessen sich die Eigenschaften der Gemische aus denen der Komponenten mit Hilfe einer einzigen neuen Konstanten, der Attraktionskonstanten, berechnen.

Wesentlich anders wird bei Gemischen die Behandlung der Frage nach der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf, weil im allgemeinen im Gegensatze zu den einheitlichen Substanzen die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf eine verschiedene ist. Wir sahen bereits S. 233, dass jene Frage sich nicht einmal bei einheitlichen Substanzen bisher rein kinetisch hat behandeln lassen; noch viel weniger ist dies natürlich bei Gemischen der Fall, und so ist denn die soeben zitierte Arbeit von van der Waals trotz des Titels „Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht," eine ausgesprochene thermodynamische Studie, deren Besprechung nicht in dies Kapitel gehört. Erwähnt sei nur noch, dass neben der Untersuchung der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf bei Gemischen die Frage nach der Koexistenz von verschiedenen zusammengesetzten Flüssigkeiten (gegenseitig gesättigten Lösungen) entsteht[1]).

[1]) Vgl. hiezu die wichtigen neueren Arbeiten von van Kuenen, insbesondere Zeitschr. physik. Chem. **24.** 667 (1897), **41.** 43 (1903) und besonders den zweiten Teil von van der Waals, „Continuität etc.", Leipzig 1900.

Kinetische Theorie der Lösungen. In dem letzten Kapitel des ersten Buches haben wir von der Erfahrungstatsache Kenntnis genommen, dass auf einen gelösten Stoff die Gasgesetze anwendbar seien, und dass eine weitgehende Analogie zwischen dem Zustande der Materie in verdünnter Lösung und als Gas bestehe. Es liegt nun sehr nahe, diese Analogie auch auf den Molekularzustand zu übertragen, und insbesondere bietet sich die Auffassung dar, dass der osmotische Druck einer Lösung wie der Gasdruck kinetischer Natur, also eine Folge des Anpralls der Moleküle des gelösten Stoffes gegen die halbdurchlässige Wand sei. Derartige (übrigens mehr vorläufige) Versuche, die Gesetze der verdünnten Lösungen ohne Zuhilfenahme der Thermodynamik unmittelbar aus dem Spiel der Molekularkräfte und der Molekularbewegungen herzuleiten, sind von Boltzmann[1]), Riecke[2]) und Lorentz[3]) gemacht worden.

Von jedem der genannten Forscher wird die Annahme eingeführt, dass die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in Lösung befindlichen Moleküle ebenso gross ist wie bei den Molekülen eines Gases, dessen Temperatur derjenigen der Lösung gleich ist. Diese Annahme liegt um so näher, als sie bereits auf die Flüssigkeiten durch die Theorie von van der Waals mit Erfolg übertragen worden ist. Bei der Berechnung des osmotischen Druckes sind nach Boltzmann ausser den Wechselwirkungen zwischen Wand und den anprallenden Molekülen, die bereits bei Ableitung des Gasdrucks zu berücksichtigen sind, ausserdem noch die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und denen des Lösungsmittels in Betracht zu ziehen; aber in welcher Weise dies zu geschehen hat, darüber einleuchtende und mit der Erfahrung stimmende Annahmen aufzustellen, dürfte die schwierige Aufgabe sein, deren befriedigende Lösung wohl erst von der Zukunft zu erwarten ist. Boltzmann gelangt unter der Annahme, dass einerseits die Distanz zweier benachbarten Salzmolekülzentra gegen die zweier benachbarten Flüssigkeitsmolekülzentra sehr gross, und dass andererseits der Raum der Flüssigkeit, welcher durch die Anwesenheit der Moleküle des gelösten Stoffes modifiziert wird, klein ist gegen den Gesamtraum der Flüssigkeit, zu dem Endresultate, dass der osmotische Druck, welchen ein gelöster Stoff auf eine semipermeable Wand ausübt, dem entsprechenden Gasdruck gleich ist. Lorentz macht die Annahme, dass der gelöste Stoff seitens des Lösungsmittels eine Anziehung erfährt, die gleich und entgegengesetzt der Kraft ist, die auf die verdrängte Menge Flüssigkeit wirken würde, und Riecke geht von der Vorstellung aus, dass die Anzahl der Zusammenstösse, welche zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes stattfinden, gegenüber der Anzahl Zusammenstösse mit den Molekülen des Lösungsmittels verschwindet, woraus sie den gleichen Satz ableiten.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **6.** 474 (1890), **7.** 88 (1891).
[2]) Ibid. **6.** 564.
[3]) Ibid. **7.** 36.

Boltzmann und Riecke weisen beide darauf hin, dass man auf diesem Wege für die Diffusion gelöster Stoffe, speziell der Elektrolyte, zu den gleichen Resultaten gelangt, die ich früher unabhängig von obigen speziellen kinetischen Vorstellungen abgeleitet habe (vgl. S. 159). Es versucht Riecke sogar, aus der Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe ihre mittlere Weglänge abzuleiten, für die er den Ausdruck findet

$$L = \frac{3D}{8 \,.\, 64 \times 10^4 \,.\, u};$$

darin bedeutet D den Diffusionskoeffizienten (S. 160) und u die S. 214 berechnete mittlere Geschwindigkeit der Moleküle. Auf diesem Wege ergeben sich z. B. folgende mittlere freie Weglängen bei 8—10°:

Substanz	D	Mittl. Weglänge L
Harnstoff	0,81	$0{,}68 \times 10^{-8}$ mm
Chloralhydrat	0,55	0,94 „
Mannit	0,38	0,68 „
Rohrzucker	0,31	0,77 „

Nicht ganz unbedenklich ist, dass die so berechneten mittleren Weglängen sich äusserst klein im Verhältnis zu den Dimensionen der Moleküle ergeben. (Vgl. Kap. 12 dieses Buches.) Es lässt sich überhaupt nicht in Abrede stellen, dass die kinetischen Entwicklungen der überzeugenden Einfachheit bei den Lösungen entbehren, durch die sie bei der Erklärung des Verhaltens der idealen Gase ausgezeichnet sind; für einzelne Sätze, wie z. B. für den fundamentalen Satz über die relative Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels (S. 151) hat sich eine auch nur einigermassen plausible kinetische Beweisführung noch nicht gefunden.

Die Erklärung, die neuerdings von J. H. Poynting (Phil. Mag. 42. 289, 1896) gegeben wurde, wonach die relative Dampfdruckerniedrigung durch Assoziation der gelösten Moleküle mit denen des Lösungsmittels zu deuten sei, ist eine ganz willkürliche, ad hoc gemachte Hypothese; auch fehlt der Nachweis, dass die Hypothese noch irgend etwas anderes erklären kann, als wozu sie herangezogen wurde, z. B. die Erscheinungen der elektrischen Leitfähigkeit, von denen die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation Rechenschaft gibt, nicht aber die soeben erwähnte Assoziationshypothese, die mit jener im Widerspruch ist.

Ich möchte schliesslich noch auf einen, wie mir scheint, nicht unwichtigen Punkt hinweisen. Wir sahen, dass bei vielen Flüssigkeiten, z. B. bei Aether von Zimmertemperatur, der von den Molekülen wirklich eingenommene Raum ungefähr das 0,3fache von dem scheinbaren ausmacht. Lösen wir also in Aether eine beliebige Substanz auf, so ist der den hin- und herfahrenden Molekülen zur Verfügung stehende Raum doch jedenfalls recht erheblich kleiner, als das Volumen der

Lösung, und man könnte daher erwarten, dass auf den osmotischen Druck diese „Volumkorrektion" einen ähnlich vergrössernden Einfluss ausübt, wie auf den Druck eines stark komprimierten Gases, und es unbegreiflich finden, dass er trotzdem dem Gasdrucke so nahe gleich ist. Eine nähere Ueberlegung zeigt jedoch, dass gegenüber den bisher angewandten Methoden zur Messung des Partialdruckes der gelösten Substanzen jene Korrektion in Wegfall kommt. Die bisherigen Methoden liefern nämlich stets die osmotische Arbeit P, d. h. die Arbeit, deren es zur Entfernung der Volumeinheit reinen Lösungsmittels aus der Lösung bedarf, und diese (mit der Volumeinheit multiplizierte) Druckgrösse erwies sich dem Gasdrucke gleich. Nehmen wir nun aber an, dass der Druck der gelösten Substanz infolge der Volumkorrektion im Verhältnis $1 : 1 - \beta$ vergrössert sei, worin β den Bruchteil der Volumeinheit bedeutet, um den der der Bewegung der gelösten Moleküle zur Verfügung stehende Raum verkleinert ist, so würde er $\frac{P}{1-\beta}$ betragen; die osmotische Arbeit, die bei der Entfernung der Volumeinheit des Lösungsmittels zu leisten ist, würde sich daher zu

$$\text{Druck} \times \text{Volumen} = \frac{P}{1-\beta} \times (1 - \beta) = P$$

berechnen, weil das Volumen, über das jener Druck zurückzudrängen ist, aus dem gleichen Grunde im Verhältnis $1 - \beta : 1$ verkleinert wird. Jene Volumkorrektion kommt bei den bisherigen Methoden der osmotischen Druckmessung also gänzlich in Wegfall; aber es wäre von hohem Interesse, eine Methode ausfindig zu machen, um den wirklichen Druck der gelösten Substanz, nämlich $\frac{P}{1-\beta}$, direkt zu messen.

Ueber den osmotischen Druck bei grösseren Konzentrationen im Sinne der Molekulartheorie vgl. u. a. Abegg, Zeitschr. physik. Chem. **15.** 209 (1894).

III. Kapitel.

Bestimmung des Molekulargewichts.

Molekulargewicht gasförmiger Stoffe. Bis vor kurzem waren es allein die Gase, deren Molekulargewicht man direkt bestimmen konnte, und erst in neuester Zeit sind wir in die Möglichkeit versetzt worden, die gleiche Grösse auch für in verdünnter Lösung befindliche Stoffe zu ermitteln. Die theoretischen Erwägungen, welche den Methoden zu Grunde liegen, wurden bei Besprechung der Theorie des gasförmigen Aggregatzustandes und der Lösungen bereits ausführlich erörtert; in diesem Kapitel wird demgemäss der Schwerpunkt auf die experimentelle Ausführung jener Methoden zu legen sein.

Da nach Avogadros Regel (S. 211) bei gleichen Temperatur-

und Druckverhältnissen die verschiedenen Gase im Liter die gleiche Anzahl Moleküle enthalten, so verhalten sich die Dichten zweier Gase wie ihre Molekulargewichte. Man pflegt die Dichte D eines Gases auf trockene atmosphärische Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck zu beziehen; da die Dichte der Luft bei 0° und Atmosphärendruck unter 45° Breite 0,0012932 bezogen auf Wasser von 4° beträgt, so würde die Dichte des betreffenden Gases unter gleichen Bedingungen

$$0{,}0012932\ D$$

sein; da anderseits nach S. 44 ein Mol eines idealen Gases unter Normalbedingungen ein Volum von 22420 ccm erfüllt, also beim Molekulargewicht M eine Dichte von

$$\frac{M}{22420}$$

besitzt, so wird

$$M = 0{,}0012932 \,.\, 22420\ D = 28{,}994\ D$$

oder hinreichend genau

$$M = 29{,}0\ D.$$

Die üblichen Methoden der Gasdichtebestimmung laufen nun fast sämtlich darauf hinaus, dass man bei bekannter Temperatur und Druck die ein gemessenes Volum erfüllende Masse eines Gases, oder das von einer gewogenen Menge verdampfter Substanz erfüllte Volum oder schliesslich bei gegebener Temperatur die durch Verdampfung einer bekannten Substanzmenge in einem gemessenen Volum erzeugte Druckzunahme ermittelt. Uebrigens bringt es die Praxis des Laboratoriums mit sich, dass man die Brauchbarkeit einer Methode der Dampfdichtebestimmung nicht so sehr nach dem mit ihr zu erreichenden Grad von Genauigkeit, als vielmehr nach der Einfachheit und Sicherheit der Ausführung bemisst; denn wenn durch die Elementaranalyse eines Stoffes seine Zusammensetzung gegeben ist, genügt meistens eine Genauigkeit der Dampfdichtebestimmung bis auf einige Prozente, um unter den möglichen, unter sich meist beträchtlich verschiedenen Molekulargewichten, die überhaupt in Frage kommen, das richtige auszuwählen.

Regnaults Methode. Zur Dichtebestimmung eines unter den gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes bereits gasförmigen Stoffes bediente sich Regnault zweier gläserner Ballons von nahe gleicher Grösse, die an die beiden Arme einer empfindlichen Wage gehängt wurden. Der eine der beiden Ballons wurde einmal leergepumpt, sodann mit dem zu untersuchenden Gase von bekanntem Druck gefüllt gewogen; der zweite Ballon diente nur dazu, um die hier sehr beträchtliche Korrektion wegen des Auftriebes der Luft zu umgehen[1]). Bekanntlich gelang es Regnault auf diesem Wege, die

[1]) In neuerer Zeit ist diese Methode von Rayleigh, Crafts, Leduc, Morley u. a. weiter ausgearbeitet worden; vgl. darüber z. B. Morley, Zeitschr. physik. Chem. **17.** 87 (1895); **20.** 68 u. 242 (1896).

Dichte der permanenten Gase mit wünschenswerter Genauigkeit zu bestimmen (S. 44). Zum Gebrauch im Laboratorium kommen jedoch fast nur die für die unter gewöhnlichen Umständen flüssigen oder festen Stoffe ausgearbeiteten Methoden in Betracht. An Regnaults Methode erinnert am meisten

Dumas' Methode (1827). Ein leichter Glasballon von etwa 0,25 l Inhalt, der in eine lange dünne Spitze ausgezogen und gewogen ist, wird durch Aufsaugen nach vorhergegangener Erwärmung mit einigen Gramm der flüssigen Substanz beschickt und hierauf in ein Heizbad von konstanter und gemessener Temperatur gebracht, welche letztere über dem Siedepunkte der zu vergasenden Substanz liegen muss. Nachdem gerade der Inhalt vollständig verdampft ist, schmilzt man mittels einer Stichflamme die Spitze zu. Der abgekühlte und gut gereinigte Ballon wird wiederum gewogen und hierauf durch Abbrechen seiner Spitze unter Wasser mit letzterem gefüllt; nur wenn dieses fast vollständig geschieht, also nur minimale Spuren von Luft im Ballon zurückgeblieben sind, kann der Versuch als gelungen angesehen werden. Eine Wägung des gefüllten Ballons inkl. abgebrochener Spitze (hier genügt eine annähernde Wägung) liefert seinen Inhalt.

Bedeutet m das Gewicht des mit Luft, m' dasjenige des mit Dampf, M schliesslich dasjenige des mit Wasser erfüllten Ballons, t und b Temperatur und Barometerstand im Augenblick des Zuschmelzens, t' und b' dieselben Grössen bei der ersten Wägung und λ das Gewicht eines Kubikzentimeters Luft, dem Drucke b' und der Temperatur t' entsprechend, so wird

$$D = \left(\frac{m' - m}{M - m}\,\frac{1}{\lambda} + 1\right)\frac{b'}{b}\,\frac{1 + 0{,}00367\,t}{1 + 0{,}00367\,t'}.$$

Da 1 ccm atmosphärischer Luft bei 0° und 760 mm Druck 0,001293 g wiegt, so berechnet sich

$$\lambda = \frac{0{,}001293}{1 + 0{,}00367\,t'}\,\frac{b'}{760}.$$

Gay-Lussac-Hofmanns Methode (1868). In die Leere eines Gefässbarometers lässt man eine gewogene Menge m der in einem kleinen, mittels Glasstöpsels verschlossenen Fläschchen befindlichen Flüssigkeit aufsteigen; durch einen von dem Dampfe einer geeignet siedenden Heizflüssigkeit durchströmten Heizmantel bringt man die Barometerröhre auf genügend hohe Temperatur, so dass der Inhalt des Fläschchens sich vergast.

Aus dem von der verdampften Substanzmenge schliesslich bei der Temperatur t eingenommenen Volumen v berechnet sich

$$D = \frac{m}{v}\,\frac{1}{\lambda},$$

worin λ, das Gewicht eines Kubikzentimeters Luft unter den Druck-

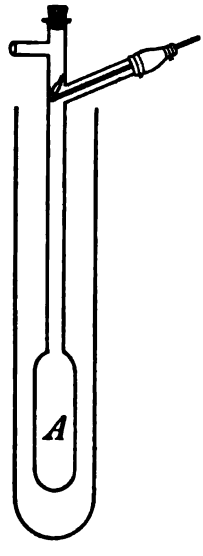
und Temperaturverhältnissen der verdampften Substanz, sich wiederum aus der Formel ergibt:

$$\lambda = \frac{0{,}001293}{1 + 0{,}00367\,t} \cdot \frac{b - h - e}{760},$$

indem der Druck, unter welchem der im Barometer befindliche Dampf steht, gleich dem äusseren auf 0° reduzierten Barometerstand b während des Versuches ist, vermindert um die gleichfalls auf 0° reduzierte Höhe h der Quecksilbersäule, über welcher der Dampf sich befindet, und um die Dampfspannung des Quecksilbers e bei der Temperatur t.

V. Meyers Methode der Luftverdrängung (1878). An Einfachheit und Sicherheit werden die obigen Methoden bei weitem von der nun zu beschreibenden übertroffen, welche überdies mit der Hofmannschen den Vorteil einer Anwendung sehr geringer Substanzmengen teilt. Ein längliches Gefäss A, die „Birne" des Apparats (Fig. 19), wird durch die Dämpfe einer Heizflüssigkeit[1]) oder sonst auf eine geeignete Weise auf konstanter, über dem Siedepunkte der zu untersuchenden Substanz gelegener Temperatur erhalten, die man übrigens zur Berechnung der Dampfdichte nicht zu kennen braucht. An die Birne schliesst sich ein langes Rohr von geringem Lumen an; dasselbe ist an seinem oberen Ende verschlossen und enthält in der Nähe desselben zwei Ansatzröhren; die eine führt zu einer pneumatischen Wanne oder zu einer Gasbürette, die andere ist von einem Glasstabe durchsetzt, der durch ein übergezogenes und mit Ligaturen gut schliessend gemachtes Stück Gummischlauch mit jener verbunden ist, und bildet die Fallvorrichtung (in Fig. 19 stark vergrössert gezeichnet). Auf dem Glasstabe ruht die zu untersuchende gewogene Substanz, wenn flüssig, in einem Stöpselgläschen eingeschlossen, wenn fest, in Gestalt eines kleinen Stäbchens, welches durch Aufsaugen der geschmolzenen Substanz in ein Glasrohr erhalten wird. Nachdem das Temperaturgleichgewicht sich hergestellt hat, was man am Aufhören der Gasentwicklung in der pneumatischen Wanne erkennt, zieht man an dem Glasstabe, der durch die Elastizität des verbindenden Kautschuks nach dem Herunterfallen der Substanz wieder in seine alte Lage zurückkehrt; die Substanz gelangt auf den Boden der Birne, welche zur Vermeidung von Zertrümmerung mit Asbest, Drahtspiralen, Quecksilber oder dgl. bedeckt ist, und verdampft rasch. Der entwickelte Dampf schiebt die über ihm lagernde, gleichsam als Sperrflüssigkeit dienende Luftart vor sich her, und wenn die Verdampfung in kürzerer

Fig. 19.



[1]) Die Beschreibung eines einfachen Heizbades siehe V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **19.** 1861 (1886).

Zeit vor sich geht, ehe merkbare Mengen der Substanz durch Diffusion in den kälteren Teil des Apparates gelangen und sich daselbst verdichten können, so entspricht offenbar das aus dem Apparate verdrängte und im Eudiometer der pneumatischen Wanne oder in einer Gasbürette gemessene Luftvolum demjenigen, welches die untersuchte Substanz als Gas unter den Bedingungen der Temperatur und des Druckes, bei welchen jenes gemessen ist, einnehmen würde. Es ergibt sich so

$$D = \frac{m}{b} \frac{760}{0{,}001293} \frac{1 + 0{,}004\,t}{v} = 587800 \frac{m}{bv} (1 + 0{,}004\,t).$$

Hierin bedeutet m die angewendete Substanzmenge in Gramm, b den Druck in Millimetern und t die Temperatur, bei welchen das verdrängte Luftvolum v (in Kubikzentimetern ausgedrückt) gemessen ist; der Faktor 0,004 ist anstatt des Ausdehnungskoeffizienten 0,00367 genommen, um der Luftfeuchtigkeit Rechnung zu tragen.

Man kann übrigens die Substanz allenfalls auch einfach während möglichst kurzen Lüftens des verschliessenden Stopfens in die Birne fallen lassen. Bei Anwendung nicht zu hoher Temperaturen ist Birne wie Heizmantel aus Glas hergestellt.

Zu beachten ist aber, dass der Partialdruck, unter welchem die vergaste Substanz sich befindet, kein bestimmter oder konstanter ist, sondern vom Boden an, wo die Substanz nur wenig durch die darüber befindliche Luftart verunreinigt und jener demgemäss fast dem Atmosphärendruck gleich sein wird, nach oben bis zum Drucke Null sinkt, und dass er in jedem Punkte mit fortschreitender Diffusion im Abnehmen begriffen ist. Diese Aenderung des Partialdruckes infolge der Verdünnung mit der als Sperrflüssigkeit dienenden Luftart ist nur dann für die Messung (nämlich für die Menge verdrängter Luft) irrelevant, wenn der entwickelte Dampf sich wie ein ideales Gas verhält und dem Boyleschen Gesetze gehorcht, denn nur in diesem Falle ist die verdrängte Luftmenge ebenso gross, wie wenn gar keine Vermischung durch Diffusion stattgefunden hätte. Ganz anders aber liegen die Verhältnisse, wenn die untersuchte Substanz sich im Dissoziationszustande (Kap. 6) befindet, also mit abnehmendem Partialdruck sich immer mehr dissoziiert. Dann wird die verdrängte Luftmenge um so grösser sein, je schneller die Vermischung vor sich geht, und die erhaltenen Zahlen sind keiner einfachen Deutung mehr fähig, weil man eben nicht weiss, wie weit die Vermischung während der Messung vor sich gegangen ist und welches die Druckverhältnisse sind, unter denen man die vergaste Substanz untersucht hat. Das Luftverdrängungsverfahren lässt also wohl qualitativ entscheiden, ob die verdampfte Substanz sich normal verhält oder sich im Dissoziationszustande befindet, aber sie ist im letzteren Falle für genauere Messungen unbrauchbar und liefert nur annähernde Resultate (vgl. dazu auch Buch III, Kap. 2, Abschn. „Einfluss indifferenter Gase").

Dampfdichtebestimmung bei sehr hoher Temperatur. Das Hofmannsche Verfahren versagt wegen der zu grossen Dampfspannung des Quecksilbers und aus anderen Gründen bei höheren Temperaturen; das Dumassche Verfahren wird hier in der Ausführung ziemlich schwierig, weil die Anwendung von Glasballons bei höheren Wärmegraden (über 650°) sich verbietet und man sich nach dem Vorgange von Deville und Troost (1860) porzellanener Ballons bedienen muss, deren Spitzen mit dem Knallgasgebläse verschlossen werden.

Hingegen hat sich neuerdings das Luftverdrängungsverfahren bis zu sehr hohen Temperaturen (2000°) fortsetzen lassen.

Zur Erwärmung dienen Bäder siedenden Schwefels (444°), siedenden Phosphorpentasulfids (518°), siedenden Zinnchlorürs (606°) und für noch höhere Temperaturen ein Kohlenofen oder ein Perrotscher Gasofen[1]), die mit Gebläseluft gespeist werden. Wie die Versuche von Nilson und Pettersson (1889), sowie von Biltz und V. Meyer (1889) gezeigt haben, gelingt es auf diesem Wege, eine während der Ausführung der Messung hinreichend konstante Temperatur zu erzielen, die man durch geeignete Gaszufuhr bequem regulieren und bis auf 1730° steigern kann.

Benutzt man im Perrotschen Ofen Wassergas, so lassen sich nach Biltz[2]) Temperaturen bis 1900° erzeugen; es mangelte aber bisher (s. w. u.) an geeignetem Gefässmaterial für so hohe Temperaturen.

Birne und Ansatzrohr werden entweder unter Vermeidung jeglicher Lötung mit fremdem Metall aus Platin oder aus innen und aussen glasiertem Porzellan gefertigt; letzteres hat den Vorteil, dass es den Flammengasen direkt ausgesetzt werden kann, während ersteres wegen seiner grossen Permeabilität für jene bei hoher Temperatur vor der direkten Berührung mit der Flamme durch einen umhüllenden Porzellanmantel geschützt werden muss. Da die Porzellanbirnen bei 1700° zu erweichen beginnen, so empfiehlt es sich, sie mit dickem Platinblech zu umwickeln, um ihre Widerstandsfähigkeit zu erhöhen. Fallvorrichtung und Ableitung zur Gasbürette sind, wie früher, aus Glas gefertigt und mittels Kautschukverbindungen an das obere Ende des aus dem Ofen hinreichend weit herausragenden Ansatzrohres angesetzt; durch Schirme werden sie vor Erwärmung seitens des Ofens geschützt. Im übrigen ist die Ausführung der Messung in keinem Punkte von der bei niederen Temperaturen verschieden, ausser dass man die Vergasung der Substanz wegen der ausserordentlichen Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs bei hoher Temperatur nicht in atmosphärischer Luft vor sich gehen lässt, sondern die Birne vor dem Versuche mit Stickstoff oder mit Kohlensäure beschickt.

Obwohl, wie bereits betont, eine Kenntnis der Temperaturen, bei denen die Substanz vergast wird, nicht erforderlich ist, hat sie doch besonders bei Untersuchung von Substanzen einen grossen Wert, die ihren Molekularzustand mit der Temperatur ändern. Es ist in der Tat Nilson und Pettersson, V. Meyer u. a. gelungen, mit den Dampfdichtebestimmungen ohne erhebliche Komplikation des Apparates eine ziemlich zuverlässige Temperaturbestimmung zu verbinden.

Das eine Verfahren[3]) besteht einfach darin, dass man die Birne

---

[1]) Eine Beschreibung des Perrotschen Ofens findet sich bei V. Meyer u. C. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **12.** 1112 (1879).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **19.** 385 (1896).

[3]) Nilson u. Pettersson, J. pr. Ch. [2] **33.** 1 (1886); Biltz u. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. **4.** 249 (1889).

gleichzeitig als Lufthermometer benutzt, indem man die durch die Erhitzung von einer gemessenen Anfangstemperatur an (0° oder Zimmertemperatur) aus ihr herausgetriebene Luftmenge bestimmt, aus welcher sich mittels des bekannten Ausdehnungskoeffizienten der Gase die Endtemperatur berechnet; als Korrektion ist ferner die Ausdehnung der Birne mit der Temperatur einzuführen, welche durch den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials, aus dem sie besteht, gegeben ist. Nun ist aber zu beachten, dass nur die Birne selber auf der zu messenden Temperatur sich befindet und im Ansatzrohre letztere nach oben hin bis auf Zimmertemperatur abnimmt. Da die Anbringung einer diesbezüglichen Korrektur auf dem Wege der Rechnung Schwierigkeiten bietet, so bestimmt man sie direkt mittels des Kompensators, eines unten verschlossenen Hilfsrohrs, welches aus gleichem Materiale und von gleicher Gestalt ist, wie das Ansatzrohr nebst den Glasaufsätzen, und letzterem möglichst nahe und parallel befestigt ist. Subtrahiert man von der aus dem Gasdichtebestimmungsapparate ausgetretenen Luftmenge die aus dem Kompensator getriebene, so erhält man das aus der Birne selber infolge der Temperaturerhöhung verdrängte Volum, welches auf 0° und 760 mm reduziert v betrage; bedeutet ferner V den Inhalt der Birne (= Gesamtinhalt minus Inhalt des Kompensators), α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase (0,00367) und γ den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials der Birne (0,0000108 für Porzellan, und 0,000027 für Platin), so ergibt sich durch eine einfache Rechnung die Endtemperatur

$$t = \frac{v}{V(\alpha - \gamma) - v\alpha}.$$

Bei sehr hohen Temperaturen, wo nur noch ca. $^1/_7$ der anfänglichen Luftmenge im Apparat vorhanden ist, verliert die Messung an Genauigkeit, weil einer beträchtlichen Temperatursteigerung hier nur mehr der Austritt einer geringfügigen Luftmenge entspricht.

Genauer arbeitet das zweite, von Crafts und von V. Meyer[1]) gleichzeitig angewendete Verfahren, welches allerdings umständlichere Vorrichtungen erfordert und in der Verdrängung der im Apparat und im Kompensator bei abgelesener Zimmertemperatur und bei der Versuchstemperatur enthaltenen Luft- bezw. Stickstoffmenge durch Kohlensäure oder Salzsäure besteht; jene wird in einer Gasbürette gemessen, während die verdrängende, in raschem Strom durch den Apparat geleitete Luftart von der Sperrflüssigkeit der Gasbürette (Kalilauge bezw. Wasser) absorbiert wird. Die Zuleitung des verdrängenden Gases aus dem Gasentwicklungsapparat erfolgt mittels eines engen Rohres, welches unten an die Birne angeblasen und ihr, sowie dem Ansatzrohre parallel

[1]) Crafts u. Fr. Meyer, Compt. rend. **90.** 606 (1880); V. Meyer u. Züblin, Ber. deutsch. chem. Ges. **18.** 2021 (1880). Vgl. auch Langer und V. Meyer, Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig 1885; Mensching und V. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. **1.** 145 (1887).

hinaufgeführt ist; die Zuleitung zum Kompensator wird in gleicher Weise durch ein unten angeblasenes und ihm parallel geführtes Rohr vollzogen. Bei Anwendung von Porzellanbirnen scheitert die Anbringung einer solchen Einrichtung an technischen Schwierigkeiten, hat sich aber bei Birnen von Glas und Platin als sehr zweckentsprechend erwiesen. Bezeichnet V die Kapazität der Birne bei 0° und 760 mm, v den in dem erhitzten Apparat enthaltenen Stickstoff, trocken und bei 0° und 760 mm gedacht, so berechnet sich die Versuchstemperatur ähnlich wie oben

$$t = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}.$$

V sowohl wie v sind natürlich bereits durch Subtraktion der entsprechenden aus dem Kompensator getriebenen Luftmengen korrigiert angenommen.

In neuester Zeit gelang es dem Verfasser[1]), einerseits die oben beschriebenen, immerhin umständlichen Verfahren zu vereinfachen, anderseits das der Messung zugängliche Temperaturintervall bis auf ca. 2000° zu erweitern. Eine kleine, aus Iridium gefertigte Birne (hergestellt von Hereus in Hanau) von ca. 3 ccm Inhalt wird durch ein elektrisch geheiztes Iridiumrohr erhitzt; die verdrängte, natürlich sehr minimale Luftmenge wird durch Verschiebung eines Quecksilbertropfens in einer kalibrierten Glaskapillare gemessen. Zur Wägung der meistens nur nach Bruchteilen eines Milligramms zählenden Substanzmengen, die zur Vergasung gelangen, dient eine nach Art einer Briefwage konstruierte Mikrowage, deren Wagebalken an einem horizontal aufgespannten Quarzfaden senkrecht befestigt ist. Die Temperaturmessung geschah durch Bestimmung der Lichtemission, welche vom Boden der Iridiumbirne ausging und sich durch Vergleich mit einem photometrierten elektrolytischen Glühstift sehr einfach bestimmen liess. Mit diesem Apparat lassen sich ziemlich genaue Messungen relativ einfach und rasch ausführen.

Dampfdichtebestimmung bei vermindertem Druck. Neben Erhöhung der Temperatur ist Verminderung des Druckes ein wirksames Mittel, eine Substanz zu vergasen, und zuweilen ist das letztere das allein anwendbare, indem Erhöhung der Temperatur zur Zersetzung der Substanz führen und so ihre Molekulargewichtsbestimmung unmöglich machen kann. Von den beschriebenen Methoden ist die Hofmannsche die einzige, bei der die zu untersuchende Substanz im Vakuum verdampft, und welche demgemäss die Bestimmung unter beliebig vermindertem Druck auszuführen gestattet. Verbindet man den bei der Methode nach Dumas benutzten Ballon mit einer Wasserstrahlpumpe und Manometer[2]), so kann man auch hier die Substanz

[1]) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 1903 S. 622.
[2]) Habermann, Lieb. Ann. 187. 341 (1877).

unter kleinen Druck bringen, verliert aber, wie leicht ersichtlich, bei der Wägung der kleinen im Ballon verbleibenden Substanzmengen erheblich an Genauigkeit. V. Meyer[1]) schliesslich hat gezeigt, wie man auch nach seinem Verfahren Dampfdichtebestimmungen bei Temperaturen von 20° bis 40° unter dem Siedepunkte der betreffenden Substanz ausführen kann, wenn man für ihre schnelle Verdampfung sorgt. Zu diesem Zwecke muss eine rasche Ausbreitung der Substanz auf dem Boden der Birne erzielt werden; man erreicht dies bei festen Körpern, indem man sie in Stäbchenform, bei Flüssigkeiten, indem man sie eingeschlossen in Eimerchen aus Woodschem Metall, die auf dem Boden der Birne angelangt sofort schmelzen, herunterfallen lässt; auch Anwendung des schnell diffundierenden Wasserstoffs als Sperrflüssigkeit wirkt vorteilhaft für die Geschwindigkeit der Verdampfung.

Schliesslich sind noch für Dampfdichtebestimmungen bei vermindertem Druck eine Anzahl besonderer Methoden angegeben worden; Malfatti und Schoop[2]) sowie in etwas modifizierter Weise Eykmann[3]) und ferner Bleier und Cohn[4]) messen die Druckzunahme, welche in einem fast völlig evakuierten Raume von bekanntem Volumen durch Verdampfung einer gewogenen Menge Substanz erzeugt wird; Schall[5]) vergleicht die Druckzunahme infolge der Verdampfung mit derjenigen, welche durch Eintritt einer bekannten Luftmenge in den evakuierten Apparat, oder durch Entwicklung von Kohlensäure aus einer bekannten Sodamenge entsteht, wobei man das Volum des Apparates nicht zu kennen braucht; von Lunge und Neuberg[6]) ist eine Vorrichtung angegeben worden, welche aus einer Vereinigung des V. Meyerschen Apparates mit der Langeschen Gasbürette besteht und eine sehr elegante Regulierung des Druckes gestattet, unter dem die Substanz vergast wird. Ebenfalls nach dem Verdrängungsverfahren, aber unter Messung der Druckzunahme bei konstantem Volumen wird in dem Gasbaroskop von Bodländer[7]) die Dampfdichte bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck bestimmt; es ist hiebei die Vermeidung der umständlichen Umrechnung auf das Normalvolumen ein besonderer Vorteil.

Berechnung von Atomgewichten aus Gasdichten. Wie schon S. 178 auseinandergesetzt, kann man aus den nach Avogadros Regel gefundenen Molekulargewichten die Atomgewichte ableiten; im allgemeinen wird man sich mit einer angenäherten Bestimmung des Atomgewichts auf diesem Wege begnügen und die genaue Ermittlung dann

---

[1]) Demuth u. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **23.** 311 (1890); Krause u. V. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 5 (1890).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 159 (1887).
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **22.** 2754 (1889).
[4]) Monatshefte f. Chem. **20.** 909 (1900).
[5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **22.** 140, **23.** 919. 1701 (1892).
[6]) Ibid. **24.** 724 (1891).
[7]) Ibid. **27.** 2263 (1894).

Raoult verdankt, und die einfacher und genauer zum Ziele führen; da die Erniedrigung des Gefrierpunktes, der Dampfspannung und der Lösungstension, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz fremder Substanz erfährt, ihrem osmotischen Drucke proportional ist, so führt die Messung jener Erniedrigungen unmittelbar zu einer Molekulargewichtsbestimmung.

Gefrierpunktserniedrigung. Wenn ein Zusatz von m g eines Stoffes zu 100 g Lösungsmittel dessen Gefrierpunkt um t^0 herunterdrückt, so berechnet sich das Molekulargewicht der gelösten Substanz (S. 153) zu

$$M = E\frac{m}{t};$$

E, die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung", ist durch die Schmelzwärme w eines Grammes des Lösungsmittels, ausgedrückt in cal., und durch seine absolute Schmelztemperatur T_0 gegeben:

$$E = R\frac{T_0^2}{100\,w} = 0{,}02\,\frac{T_0^2}{w}.$$

In der Tabelle S. 155 sind die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der wichtigsten bisher untersuchten Lösungsmittel verzeichnet. Die Gültigkeit der Formel setzt voraus, dass aus der Lösung das Lösungsmittel rein, nicht etwa als Gemenge, mit dem gelösten Stoffe ausfriert (S. 173).

Zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung sind eine grosse Anzahl, im Prinzipe jedoch nur unwesentlich verschiedener Apparate[1]) angegeben worden; es möge die Beschreibung des von Beckmann[2]) konstruierten folgen, der sich schnell eingebürgert hat und bei seiner Einfachheit mit grosser Genauigkeit die Gefrierdepression zu messen gestattet. Das Gefäss A (Fig. 20), welches zur Aufnahme des Lösungsmittels bestimmt ist, besteht aus einem starkwandigen Probierrohr und seitwärts angesetztem Stutzen. Nachdem hierin 15—25 g des Lösungsmittels abgewogen oder mit einer Pipette abgemessen sind, wird der aus dickem Platindrahte bestehende Rührer eingelassen und das Thermometer D mittels Kork eingesetzt. Um das Probierrohr befestigt man mittels eines übergeschobenen Korkes ein zweites weiteres B, welches als Luftmantel dient; das Ganze wird in das mit Kühlflüssigkeit versehene Batterieglas C eingesetzt, deren Temperatur während des Versuchs sorgsam konstant zu halten und zweckmässig 4° unter dem Gefrierpunkte des Lösungsmittels zu wählen ist.

Die eigentliche Messung geschieht nun in der Weise, dass man

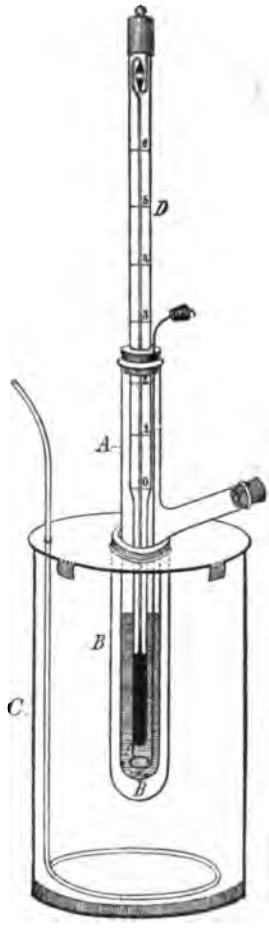
---

[1]) Raoult, Ann. chim. phys. [6] 2. 93 (1884), 8. (1886); Zeitschr. physik. Chem. 9. 343 (1892); Hollemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 21. 860 (1888); Auwers, ibid. 701; Eykmann, Zeitschr. physik. Chem. 4. 497 (1898); Fabinyi, ibid. 2. 964 (1888); Klobukow, ibid. 4. 10 (1889).

[2]) Ibid. 2. 638 (1888); vgl. ferner besonders G. Fuchs, Anleitung zu Molekulargewichtsbestimmungen. Leipzig 1895, bei W. Engelmann.

zunächst das mit dem reinen Lösungsmittel beschickte Probierrohr direkt in die Kühlflüssigkeit eintaucht und unter beständigem Umrühren das Lösungsmittel ein wenig unterkühlt, bis eine Ausscheidung sehr fein verteilten Eises eintritt, wobei das Thermometer plötzlich bis zum Gefrierpunkt des Lösungsmittels ansteigt; hierauf erst wird das Probierrohr durch den Luftmantel vor allzu rascher Wärmeabgabe geschützt und die genaue Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels ausgeführt. Sodann wird durch den Stutzen eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz eingeführt und der Gefrierpunkt der Lösung nach völligem Auftauen durch vorsichtiges Erwärmen genau in der gleichen Weise, wie der des reinen Lösungsmittels, bestimmt. Nach einiger Uebung kann man jedoch schneller und hinreichend genau auch ohne aufzutauen in der Weise operieren, dass man nach Einbringen der Substanz das Probierrohr einige Zeit in das Kühlbad taucht. Durch Subtraktion beider Gefrierpunkte erhält man die stattgehabte Erniedrigung. Obwohl man hienach bereits im Besitze aller Daten ist, um das Molekulargewicht der gelösten Substanz berechnen zu können, empfiehlt es sich doch durchaus, nach sukzessivem Einführen weiterer Substanzmengen, eine ganze Reihe von Bestimmungen auszuführen, um sich zu überzeugen, ob der Substanz ein von der Konzentration unabhängiges Molekulargewicht zukommt oder ob sie sich in einem mit der Konzentration variierenden Dissoziationszustande befindet.

Fig. 20.



Bei Untersuchung von Lösungen grösserer Konzentration muss die Menge des sich ausscheidenden Eises möglichst beschränkt werden, um von der durch Ausfrieren eines Teiles des Lösungsmittels hervorgebrachten Konzentrationsänderung nicht zu grosse Fehler herbeiführen zu lassen, was durch einige Uebung unschwer erreicht werden kann. Zur Einbringung fester Substanz eignet sich ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr; zur Einführung von Flüssigkeiten bedient man sich passend einer dem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer nachgebildeten kleinen Spritzflasche. — Von Beckmann ist ferner eine einfache Vorrichtung angegeben worden, die auch die Untersuchung stark hygroskopischer Lösungsmittel ermöglicht[1]).

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **7**. 323 (1891); ibid. **22**. 616 (1897).

Da sich mit einiger Uebung die Bestimmungen des Gefrierpunktes bis auf wenige Tausendstel Grad ausführen lassen, so empfiehlt sich durchaus die Anwendung eines direkt in $^1/_{100}$ Grade geteilten Thermometers. Um ein solches für ein grösseres Temperaturintervall (— 6 bis + 60°) brauchbar zu machen, hat Beckmann ein Thermometer konstruiert, dessen Kapillare in ein nach unten abgebogenes Quecksilberreservegefäss (siehe Fig. 20) ausläuft. Je nachdem man mit Lösungsmitteln von höherem oder niederem Erstarrungspunkt arbeitet, lässt man durch geeignetes Erwärmen und vorsichtiges Klopfen mehr oder weniger Quecksilber von der Kapillare sich abtrennen und in den unteren Teil des Reservoirs übertreten. Der Skalenwert des Thermometers, auf den es allein ankommt, da man es nur mit Messungen von Temperaturdifferenzen zu tun hat, bleibt hiebei so gut wie ungeändert.

Eine vom Verfasser gelegentlich angegebene Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes von Lösungen, und zwar hauptsächlich solcher von grösserer Konzentration, ist von M. Roloff[1]) ausgearbeitet worden. Das Prinzip des Verfahrens ist, dass man die Zusammensetzung einer Lösung ermittelt, welche bei gegebener Temperatur mit dem gefrorenen Lösungsmittel im Gleichgewicht ist. Man kann diese Ermittlung auch als Bestimmung der Löslichkeit des festen Lösungsmittels in der betreffenden Lösung auffassen. Bei der Ausarbeitung der Methode erwies es sich zunächst schwierig, niedrige, genügend konstante Temperaturen herzustellen. Durch mechanisches Mischen von Schnee und Salzen hergestellte „Kryohydrate" sind nicht fein genug verteilt, um wirklich konstante Temperaturen zu liefern. Bereitet man aber die Kryohydrate umgekehrt durch Gefrierenlassen gesättigter Salzlösungen, so behalten sie die kryohydratische Temperatur bis zum vollständigen Gefrieren mit genügender Genauigkeit bei. Durch zweckentsprechendes Mischen verschiedener Salze lassen sich so alle möglichen Temperaturen zwischen 0° und — 30° herstellen. Das Prinzip dieses Verfahrens lässt sich auch so aussprechen, dass man, anstatt den Gefrierpunkt einer gegebenen Lösung zu bestimmen, umgekehrt die Zusammensetzung der Lösung ermittelt, die einem gegebenen Gefrierpunkte entspricht.

Als Lösungsmittel kommen vornehmlich Wasser, Eisessig und Benzol zur Verwendung. — Sehr bemerkenswerte Resultate gab die Benutzung von Glaubersalz als Lösungsmittel ($E = 32{,}6$) durch Löwenherz, Zeitschr. physik. Chem. **18.** 70 (1895). — Die Erniedrigung, die der „Schmelzpunkt" flüssiger Kristalle (S. 98) durch Auflösung fremder Substanzen erfährt, hat R. Schenck (Die kristallinischen Flüssigkeiten. Habilitationsschrift. Marburg 1897) untersucht; es ergab sich das wichtige Resultat, dass dieser Schmelzpunkt ebenfalls nach Massgabe der aufgelösten Molekülzahl herabgesetzt wird, und zwar war beim p-Azooxyanisol z. B. $E = 764$, also ganz auffallend gross, woraus sich ein sehr kleiner Wert der molekularen Schmelzwärme, d. h. der beim Uebergang aus der isotropen in die anisotrope flüssige Modifikation absorbierten Wärme, berechnet, nämlich 4,37 cal.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 572 (1895).

Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter Lösungen. Von Wichtigkeit ist es, auch an sehr verdünnten Lösungen hinreichend genaue Messungen der Gefrierpunktserniedrigung anstellen zu können, sowohl weil in theoretischer Hinsicht solche Lösungen besonders bemerkenswert sind, wie auch zur Praxis der Molekulargewichtsbestimmung sehr schwer löslicher Stoffe. Nachdem eine Reihe Beobachter bei der Untersuchung verdünnter wässeriger Lösungen, um die es sich ja in erster Linie handelt, ziemlich fehlerhafte Werte gefunden hatten, scheinen in neuerer Zeit auf diesem Gebiete beachtenswerte Erfolge erzielt worden zu sein.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass der Einfluss des Kühlbades, wie auch der durch das Rühren entwickelten Wärme, Fehler bis zu einigen Tausendstel Graden und mehr hervorbringen können, die zwar bei sorgsamem Arbeiten für die Molekulargewichtsbestimmung von in nicht zu geringen Konzentrationen gelösten Stoffen ohne Belang sind, aber bei der Untersuchung sehr verdünnter Lösung natürlich durchaus vermieden werden müssen und auch vermieden werden können.

Im nachfolgenden wollen wir die Theorie der Einstellung des Gleichgewichts beim Gefrieren kurz entwickeln (Nernst u. Abegg, Zeitschr. physik. Chem. **15**. 681, 1894). Gegeben sei eine grosse Menge einer gefrierenden Flüssigkeit; der wahre Gefrierpunkt, d. h. diejenige Temperatur, bei der der abgesonderte feste Bestandteil und die zurückbleibende Flüssigkeit miteinander im Gleichgewichte sind, sei T_0, die Temperatur zur Zeit z sei t. Dann wird sich t in dem Sinne ändern, dass es sich T_0 nähert, indem entweder festes Lösungsmittel schmilzt oder ausfriert und die damit verbundene Absorption oder Entwicklung von Wärme die Temperatur der Flüssigkeit erniedrigt oder erhöht, je nachdem t über oder unter T_0 liegt. Eine Beeinflussung durch die Aussentemperatur ist ausgeschlossen, da wir eine sehr grosse Menge Flüssigkeit voraussetzen.

Nach den bisherigen Erfahrungen über die Auflösung fester Körper (vgl. dazu Buch III, Kap. 5) können wir die Lösungsgeschwindigkeit des festen Lösungsmittels unter sonst gleichen Umständen der Entfernung vom Gleichgewichtspunkte proportional annehmen, d. h. da die absorbierte Wärmemenge der gelösten Menge proportional ist, so können wir die Temperaturänderung in jedem Augenblicke der Entfernung von der wahren Gefriertemperatur proportional setzen. Somit wird

$$dt = K(T_0 - t)\,dz. \quad \ldots \quad (1)$$

Die Bedeutung der Grösse K brauchen wir hier nicht zu untersuchen, bemerkt sei nur, dass sie der Gesamtoberfläche des festen Lösungsmittels und seiner Schmelzwärme direkt proportional ist. Das Integral liefert die zu den Zeiten z_1 und z_2 gehörigen Temperaturen t_1 und t_2

$$K(z_2 - z_1) = \log \text{nat} \frac{T_0 - t_1}{T_0 - t_2}. \quad \ldots \quad (2)$$

In Wirklichkeit wird wegen der begrenzten Dimensionen der Lösungsmasse infolge von Strahlung u. dgl. ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden, wie auch ausserdem durch das Rühren Wärme entwickelt werden. Bezeichnen wir mit t_0 diejenige Temperatur, der die Lösung zustreben würde, wenn kein Gefrieren stattfände (man bezeichnet sie passend als „Konvergenztemperatur"), so ergibt sich der Gang der Temperatur in dem Falle, dass keine Ausscheidung von festem Lösungsmittel sich vollzieht, aus der bekannten Gleichung von Newton

$$dt = k(t_0 - t)\,dz; \quad \ldots \quad (3)$$

das Integral liefert

$$k(z_2 - z_1) = \log \text{nat} \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2}. \quad \ldots \quad (4)$$

Auch um die physikalische Bedeutung von k brauchen wir uns nicht zu kümmern, bemerkt sei nur, dass diese Grösse umso kleiner wird, je grösser das Verhältnis von Wärmekapazität der Lösungsmasse zur Oberfläche ist.

Der wirkliche Gang der Temperatur beim Gefrieren einer begrenzten Menge Lösung ergibt sich durch Superposition von (1) und (3), d. h. es wird

$$dt = [K(T_0 - t) + k(t_0 - t)]\,dz \quad \ldots \quad (5)$$

und das Integral liefert

$$(K + k)(z_2 - z_1) = \log \text{nat} \frac{K T_0 + k t_0 - (K + k) t_1}{K T_0 + k t_0 - (K + k) t_2}. \quad \ldots \quad (6)$$

Die Endtemperatur t', die wir passend als die scheinbare Gefriertemperatur der Flüssigkeit bezeichnen können, ergibt sich aus

$$\frac{dt}{dz} = K(T_0 - t') + k(t_0 - t') = 0$$

zu

$$t' = T_0 - \frac{k}{K}(t' - t_0). \quad \ldots \quad (7)$$

Die feste Einstellung des Thermometers liegt also nicht bei T_0, sondern bei der mehr oder weniger davon verschiedenen Temperatur t'; letztere nähert sich umso mehr der ersteren, je weniger die Konvergenztemperatur t_0 von der wahren Gefriertemperatur T_0 verschieden ist, und je grösser K im Verhältnisse zu k ist; ein Zusammenfallen der scheinbaren mit der wahren Gefriertemperatur findet also nur statt, wenn entweder

$$t_0 = t'$$

oder

$$K = \infty$$

ist. Um richtige Werte zu erhalten, muss man also entweder die Temperatur des Kühlbades sehr sorgfältig so regulieren, dass die Konvergenztemperatur mit der Einstellung des Thermometers hinreichend nahe zusammenfällt, oder den Betrag der Korrektion $\frac{k}{K}(t' - t_0)$ durch besondere Versuche ermitteln (vgl. darüber besonders die bereits S. 146 zitierten Arbeiten von Abegg und Raoult). — Zu bemerken ist noch, dass bei Elektrolyten der (natürlich auch von der Art der Eisausscheidung im höchsten Maasse abhängige) Wert von K meistens so gross ist, dass der Betrag der obigen Korrektion, ebenso wie es bei reinem Wasser der Fall ist, verschwindet; anders bei Nichtelektrolyten, wie z. B. Rohrzucker, woselbst Raoult (Zeitschr. physik. Chem. **9.** 343, 1892), Jones (ibid. **11.** 529 u. **12.** 623, 1893) u. a. ganz fehlerhafte Werte erhielten, die erst durch die an der Hand der obigen Theorie von Abegg und mir ausgeführten Versuche richtig gestellt wurden. Ganz neuerdings erst haben auch Raoult (l. c.) und Loomis (Zeitschr. physik. Chem. **32.** 584, 1900) sich auf den von uns vertretenen Standpunkt gestellt. — Durch Verfeinerung der Temperaturbestimmung gelang es Hausrath (Wied. Ann. N. F. **9.** 522, 1902), den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen bis auf 0,00001° zu bestimmen.

Dampfdruckerniedrigung. Der von van't Hoff theoretisch, von Raoult experimentell begründete Satz, nach dem die relative Dampfdruckerniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz eines nicht flüssigen Stoffes erfährt, gleich der Anzahl gelöster Moleküle, dividiert durch die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels ist, führt un-

mittelbar zu einer Molekulargewichtsbestimmung. Sei p der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei einer beliebigen Temperatur, p' derjenige einer Lösung, in welcher auf 100 g Lösungsmittel m g gelöster Substanz kommen, so wird nach obigem Satze

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{m M_0}{M 100},$$

wenn M das Molekulargewicht der gelösten Substanz, M_0 dasjenige des Lösungsmittels, wie es sich aus einer Dampfdichtebestimmung ergibt, bedeutet. Es erscheint also

$$M = M_0 \frac{m p'}{100 (p - p')},$$

in lauter der Messung direkt zugänglichen Grössen ausgedrückt.

Allein der praktischen Anwendung dieser Formel stellen sich nicht unbedeutende experimentelle Schwierigkeiten in den Weg. Es ist aus mancherlei Gründen keine einfache Aufgabe, den Dampfdruck einer Lösung genau zu messen, und da in obige Formel die Differenz zweier nur um wenige Prozente verschiedener Dampfdrucke eingeht, so ist man zu ihrer erfolgreichen Anwendung auf eine sehr exakte Messung der Dampfdrucke angewiesen. Auch die Wahl einer Versuchsanordnung[1]), welche die Differenz von Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und der Lösung direkt und einfach zu messen gestattet, hat sich bis jetzt nicht erfolgreich treffen lassen. Erst später ist Beckmann[2]) auf einem Umwege zum Ziele gekommen, indem er nach dem Vorgange von Raoult an Stelle der Dampfdruckerniedrigungen die jenen proportionalen Siedepunktserhöhungen bestimmte. Machen wir mit Gleichung (6) S. 142 die gleiche Umformung wie auf S. 153, so folgt

$$M = E \frac{m}{t},$$

worin m die frühere Bedeutung hat und t die beobachtete Siedepunktserhöhung darstellt. E, die „molekulare Siedepunktserhöhung", berechnet sich aus der Verdampfungswärme l von 1 g des Lösungsmittels und aus seinem Siedepunkte in absoluter Zählung T, ganz analog der molekularen Gefrierpunktserniedrigung

$$E = \frac{0{,}02\, T^2}{l}.$$

Dieselbe findet sich, wie sie sich in guter Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ergeben hat, in der folgenden Tabelle für die wichtigsten bisher untersuchten Lösungsmittel verzeichnet:

---

[1]) Raoult, Ann. chim. phys. [6] 20 (1890); Will u. Bredig, Ber. deutsch. chem. Ges. 22. 1084 (1888); Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 4. 532 (1889).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 4. 532 (1889) und 6. 437 (1890). Vgl. auch Raoult, Compt. rend. 87. 167 (1878).

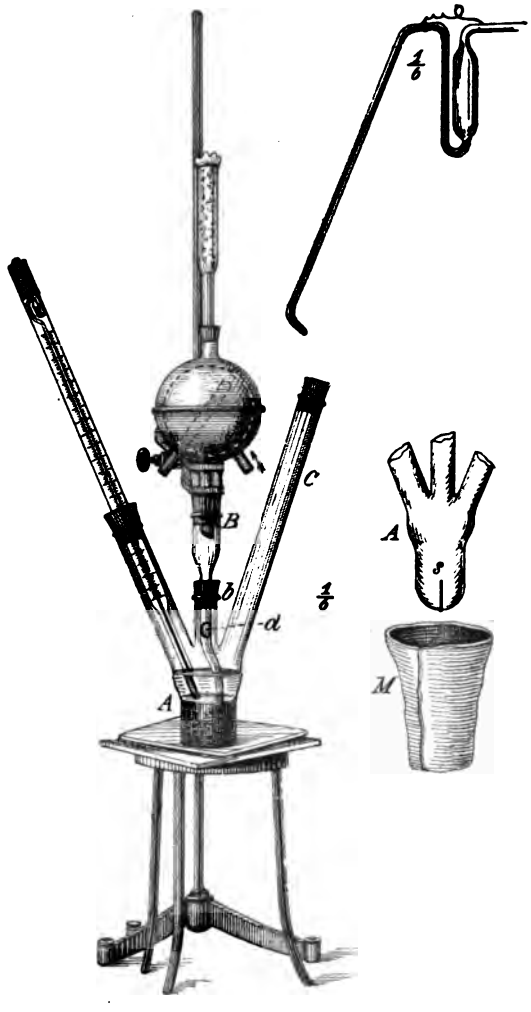
	E	$T - 273$		E	$T - 273$
Benzol	26,7	80	Aethylalkohol . .	11,5	78
Chloroform . . .	36,6	61	Aethylacetat . .	25,1	75
Aethylenbromid .	63,2	132	Aethyläther . .	21,2	35
Schwefelkohlenstoff.	23,7	46	Aceton	16,7	56
Essigsäure	25,3	118	Anilin	32,2	182
Phenol	30,4	132	Wasser	5,2	100
Nitrobenzol . . .	50	205			

Die Messung der Siedepunktserhöhung lässt sich in dem nebenstehend abgezeichneten Apparate (Fig. 21) mit grosser Genauigkeit ausführen[1]). Als Siedegefäss dient ein dreifach tubuliertes Kölbchen A, dessen Boden von einem mit Einschmelzglas umgebenen, dicken Platindrahte durchsetzt und welches zur Hälfte mit Glasperlen ausgefüllt ist. Durch den einen Tubus wird das Thermometer eingeführt, das wie beim Gefrierapparat mit einem Quecksilberreservoir an seinem oberen Ende versehen und so für ein sehr weites Temperaturintervall brauchbar gemacht wird. Durch den mittleren Tubus b geht ein Rückflussrohr B, welches mit einem Dampfloch d versehen ist, das als Weg für die Dämpfe zum Rückflusskühler frei bleibt; als solchen verwendet man wegen seiner energischen Kühlung zweckmässig den von Soxhlet angegebenen und verschliesst ihn zum Schutze gegen die Feuchtigkeit der Luft mit einem Chlorcalciumrohr. Der dritte Tubus C dient zum Einführen der zu lösenden Substanz. Bei Ausführung der Messung wird das Kölbchen mit einer gewogenen oder auch mittels Pipette abgemessenen Quantität Lösungsmittel beschickt und, von dem Asbestmantel M zum Schutze gegen zu raschen Wärmeaustausch umgeben, mittels einer konstant brennenden und passend regulierten Gasflamme erhitzt; man richtet die Wärmezufuhr so ein, dass etwa alle 10 bis 20 Sekunden aus dem Rückflusskühler B ein Tropfen herunterfällt. Um die oberen Teile des Apparates gegen Erhitzung zu schützen, dienen zwei Asbestplatten, von denen die obere kreisförmig ausgeschnitten ist, als Unterlage. Die Wärmezufuhr wird grösstenteils durch den am Boden des Siedegefässes angebrachten Platindraht vermittelt, welcher die untere Asbestplatte berührt; infolgedessen entwickeln sich die Dampfblasen in der kochenden Flüssigkeit an seinem oberen Ende, müssen wegen des Füllmaterials in Schlangenlinien die darüberstehende Flüssigkeit passieren und haben so die genügende Zeit, sich mit ihr in das dem äusseren Drucke und der Konzentration der Lösung entsprechende Temperaturgleichgewicht zu setzen. Nachdem die Temperatur bis auf wenige Tausendstel Grad konstant geworden ist, wird

[1]) Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **4.** 543 (1889); vgl. ferner besonders die bereits S. 260 erwähnte kleine Monographie von Fuchs u. Beckmann, Zeitschrift physik. Chem. **40.** 129 (1902); **44.** 161 (1903).

der zu lösende Körper in gewogenen Quantitäten durch den Tubus *C* eingeführt, und zwar feste Körper in Gestalt grösserer Stücke oder in Pastillenform, flüssige mittels der beigezeichneten Pipette (Fig. 22). Wie bei der Gefriermethode empfiehlt es sich auch hier, mehrere Bestimmungen hintereinander mit immer zunehmenden Konzentrationen auszuführen.

Fig. 21. Fig. 22.



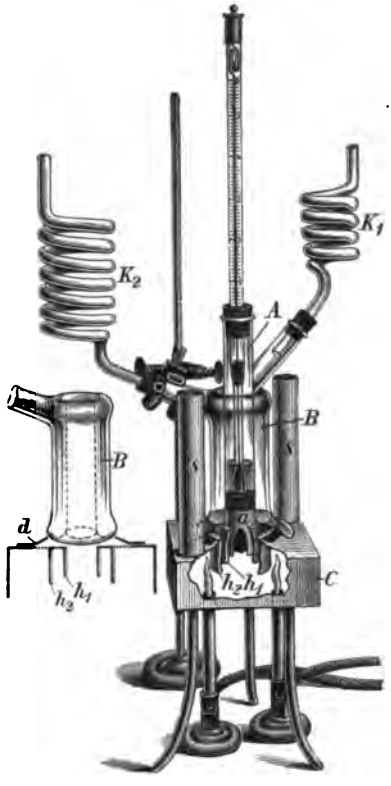
Späterhin hat Beckmann[1]) eine abgeänderte Form seines Siedeapparates beschrieben, wodurch die Methode auch für höher siedende Lösungsmittel brauchbar gemacht und gleichzeitig in eine Form gebracht worden ist, die mit bedeutend weniger Lösungsmittel und zu lösender Substanz genaue Bestimmungen ermöglicht. Das Siedegefäss *A* (Fig. 23), welches dieselbe Form wie das Gefriergefäss des S. 261 beschriebenen Apparates erhalten hat, ist 2,5 cm weit, am Boden mit eingeschmolzenem Platindrahte versehen und erhält eine 3—4 cm hohe Füllung von Glaskügelchen; mittels eines Korks wird das Thermometer eingesetzt. Das Siedegefäss ist vom (besonders gezeichneten) Dampfmantel *B* umgeben, worin etwa 20 ccm Lösungsmittel sich befinden; zwischen beiden liegt eine unten vorstehende Rolle Asbest *a* und beide sind mit den Luftkühlern K_1 und K_2 versehen, die bei leicht siedenden Lösungsmitteln durch kleine Liebigsche Kühler ersetzt werden.

Zum Heizen können gewöhnliche Bunsenbrenner dienen, welche gemäss der Zeichnung seitlich am Dampfmantel aufzustellen sind. Wo

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 8. 223 (1891); vgl. ferner Beckmann, Fuchs u. Gernhardt, ibid. 18. 473 (1895).

die Flammen auf die Heizfläche treffen, befinden sich mit Drahtnetz und Asbestpapier beklebte sichelförmige Ausschnitte, die ihrerseits vom Bande d eines Asbestschälchens überwölbt werden. Die Ringe h_1 und h_2 sollen das Siedegefäss vor direkter Flammenwirkung schützen; ss sind Abzugsröhren aus Asbestpapier für die Flammengase. Nötigenfalls heizt man ausserdem noch das Siedegefäss selber durch eine dasselbe nicht ganz berührende Sparflamme; meistens ist jedoch die von dem Dampfmantel zugeführte Wärme ausreichend, um auch die innere Flüssigkeit in volles Sieden zu bringen. Das richtige Sieden wird ebenso, wie bei der älteren Form, an der konstanten Einstellung des Thermometers erkannt.

Fig. 23.



Untersuchung flüchtiger Stoffe. Die Benutzung der oben angegebenen Formel setzt voraus, dass der gelöste Stoff an der Verdampfung nicht teilnimmt, eine Bedingung, die erfahrungsgemäss hinreichend erfüllt ist, wenn der Siedepunkt der gelösten Substanz ca. 130° über dem des Lösungsmittels liegt.

Nimmt der gelöste Stoff merklich an der Verdampfung teil, so besitzt er nach S. 155 gleiches Molekulargewicht als Dampf und im Zustande der Lösung, wenn der Partialdruck seines Dampfes der Konzentration in der Lösung proportional ist, oder mit anderen Worten, wenn der Dampf der gelösten Stoffe dem Henryschen Absorptionsgesetze folgt; hat die gelöste Substanz ein anderes Molekulargewicht, als im Gaszustande, so treten sehr auffallende Abweichungen von einfacher Proportionalität auf, auf deren Gesetze wir im dritten Buche, Kap. III, näher zu sprechen kommen werden.

Es bietet keine Schwierigkeit[1]), auf Grund dieser Betrachtungen die Theorie des Siedeapparates für den Fall zu erweitern, dass der gelöste Stoff eigene Spannung besitzt; hier wollen wir jedoch nur kurz andeuten, dass der Siedeapparat auch in diesem Falle Auskunft über den Molekularzustand der gelösten Substanz zu geben im stande ist. Hinreichende Flüchtigkeit der gelösten Substanz vorausgesetzt, wird

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 8. 16 (1891); Beckmann, ibid. 17. 110 (1895).

sich nämlich offenbar die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes darin äussern, dass die Siedepunktsänderungen (die in diesem Falle je nach Umständen [vgl. auch S. 111] in einer Erhöhung oder Erniedrigung bestehen können) der Konzentration proportional sind; in diesem Falle besitzt die Substanz in Lösung gleichen Molekularzustand, wie als Dampf. Ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so findet auch nicht entfernt Proportionalität zwischen Siedepunktsänderung und Konzentration statt.

Für Messungen nach der Gefriermethode ist es natürlich völlig gleichgültig, ob die gelöste Substanz leicht flüchtig ist, oder nicht.

Löslichkeitserniedrigung. Eine dritte Methode, welche in neuerer Zeit zu den beiden soeben beschriebenen Raoult-van't Hoffschen Methoden hinzugekommen ist, beruht auf dem vom Verfasser theoretisch und experimentell begründeten Satze (S. 143 u. 152), wonach die relative Erniedrigung der Löslichkeit, welche ein Lösungsmittel (z. B. Aether) einem zweiten (z. B. Wasser) gegenüber infolge Zusatzes eines fremden Stoffes erfährt, gleich der Anzahl gelöster Moleküle des fremden Stoffes, dividiert durch die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels ist. Bezeichnet also L die Löslichkeit des reinen, L' die Löslichkeit des mit m g Substanz auf 100 g versetzten Lösungsmittels dem zweiten gegenüber, so berechnet sich das Molekulargewicht der gelösten Substanz genau wie aus der Dampfdruckerniedrigung (S. 265) in lauter direkt bestimmbaren Grössen ausgedrückt zu

$$M = M_0 \frac{m L'}{100 (L - L')},$$

worin M_0 das Molekulargewicht des ersten Lösungsmittels, welches ihm gelöst im zweiten zukommt, bedeutet.

Zur Bestimmung der Löslichkeiten kann man sich einer beliebigen chemischen oder physikalischen Methode bedienen, und zwar gebraucht man nicht die absoluten Werte jener, sondern nur das Verhältnis der Löslichkeiten vor und nach dem Zusatze der Substanz. Bei Anwendung von Aether und Wasser[1]) kann man sich vorteilhaft zur Bestimmung der Aenderung der Löslichkeit des Beckmannschen Gefrierapparates bedienen, welcher mit 20 ccm Aether und 5 ccm Wasser beschickt wird. Der Gefrierpunkt des Wassers liegt dann bei derjenigen Temperatur, welche der durch seinen der Sättigung entsprechenden Aethergehalt bedingten Gefrierpunktserniedrigung (— 3,85°) entspricht. Löst man nun einen dritten Stoff im Aether auf, so sinkt nach dem voranstehenden Satze die Löslichkeit des Aethers im Wasser seinem Molekulargehalte an fremder Substanz entsprechend, und der Gefrierpunkt des Wassers wird steigen. Diese Gefrierpunktserhöhung lässt sich scharf bestimmen, und die Methode ist, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, derselben Genauigkeit fähig, wie die Raoult-van't Hoffschen. Voraussetzung ist, ähnlich wie bei Bestimmungen

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **6**. 573 (1890).

nach der Siedemethode die Nichtflüchtigkeit, so hier die Unlöslichkeit der betreffenden Substanz in Wasser.

Die obige Methode ist weiter ausgearbeitet von F. W. Küster (Ber. deutsch. chem. Ges. **27.** 324 u. 328, 1894), der als das eine Lösungsmittel Phenol, als das andere eine gesättigte Kochsalzlösung wählt und die Löslichkeit des Phenols titrimetrisch bestimmt; ferner von Tolloczko (Zeitschr. physik. Chem. **20.** 389. 1896), der die infolge Abnahme der Löslichkeit durch fremden Zusatz aus einer relativ grossen Menge Wasser aufgenommene Aethermenge direkt an der Volumzunahme des letzteren abliest; die letztgenannte Methode dürfte besonders bei Untersuchung konzentrierter Lösungen an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lassen.

Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. Eine sehr einfache und genaue Methode, um den Molekularzustand eines Stoffes in zwei, einander nur beschränkt lösenden Flüssigkeiten miteinander zu vergleichen, besteht in der Bestimmung der Abhängigkeit seines Teilungsverhältnisses von der Konzentration; es ist dieses nämlich davon unabhängig, wenn dem gelösten Stoffe in beiden Lösungsmitteln der gleiche Molekularzustand zukommt (S. 157); wenn letzteres nicht der Fall ist, so variiert der Teilungskoeffizient mit der Konzentration in ausgesprochenster Weise. (Näheres darüber im dritten Buche, Kap. III.)

Rolle des Lösungsmittels. Die im vorangehenden dargelegten Methoden, um das Molekulargewicht von in Lösung befindlichen Stoffen zu bestimmen, beruhen sämtlich auf dem gleichen Prinzipe, welches eben in der Messung ihres osmotischen Druckes und seiner Verwertung im Sinne der von van't Hoff verallgemeinerten Avogadroschen Regel besteht. Demgemäss haben bis jetzt diese Methoden, die an sich so verschiedenartig zu sein scheinen, immer zu dem gleichen Resultate geführt, wo es sich um die Untersuchung gleicher in gleichen Lösungsmitteln gelöster Stoffe handelte. Wohl aber sind zahlreiche Fälle bekannt, in denen dem nämlichen gelösten Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln ein verschiedener Molekularzustand zukommt; so besteht Essigsäure in Benzol zu nicht zu geringer Konzentration gelöst fast ausschliesslich aus der Formel $(CH_3COOH)_2 = 120$, in Aether aus der Formel $CH_3COOH = 60$ entsprechenden Molekülen, und in Wasser ist sie, wie wir später sehen werden, sogar elektrolytisch in die Ionen $\overset{-}{CH_3COO}$ und $\overset{+}{H}$ gespalten; im Gaszustande schliesslich finden wir diesen Stoff je nach den äusseren Umständen mehr oder weniger vollständig aus den „normalen" Molekülen CH_3COOH bestehend.

Dieses Resultat spricht natürlich keineswegs gegen die Richtigkeit der Methode und ist auch nicht einmal befremdlich; der Molekularzustand eines vergasten oder gelösten Stoffes ändert sich eben nicht nur mit den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes, wofür ja zahllose Beispiele vorliegen, sondern er kann auch je nach der Natur des Lösungsmittels, von dem wir den Stoff lösen lassen, ein verschiedener werden.

Es erhebt sich nun die Frage, ob nicht die veränderte Molekular-

grösse eines im Gaszustande und eines in Lösung befindlichen Stoffes auf eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Die Beantwortung dieser Frage beansprucht hervorragendes Interesse, war zu erbringen jedoch zur Zeit nicht möglich. Denn es muss betont werden, dass eine etwaige Verbindung der Moleküle des Lösungsmittels mit denen des zu geringer Konzentration gelösten Stoffes keine Aenderung der gelösten Molekülzahl und daher auch keine des osmotischen Druckes der letzteren zur Folge hat, so dass sie auch nicht in den für die Gefrierpunktserniedrigung etc. erhaltenen Zahlen zum Ausdrucke gelangt. Ob vielleicht die „dissoziierende Kraft" (Beckmann) gerade des Wassers als Lösungsmittels in seiner Fähigkeit, mit den gelösten Stoffen eine Verbindung einzugehen[1]), sie zu hydratisieren, begründet ist, wissen wir nicht, und wir kennen weder einen gewichtigen Grund, der dafür, noch einen, der dagegen spräche. Und es gilt allgemein, was oft übersehen wurde, dass die osmotische Methode über eine etwaige Zusammenlagerung der Moleküle des Lösungsmittels mit denen des gelösten Stoffes keinen Aufschluss gibt. (Näheres siehe Buch III Kap. 2.)

Ebenso muss vor einem zweiten, oft begangenen Irrtume bezüglich obiger Methode gewarnt werden; man hat gemeint, dass sie auch über die Molekulargrösse des Lösungsmittels selber im tropfbarflüssigen Zustande Aufschluss gäbe. So meinten Raoult und Recoura[2]), als sie für die Dampfdruckerniedrigung der Essigsäure anstatt der Formel (S. 265)

$$M = 60\,\frac{mp'}{100\,(p-p')},$$

worin 60 das Molekulargewicht der Essigsäure bedeutet,

$$M = 1{,}61\,.\,60\,\frac{mp'}{100\,(p-p')}$$

fanden, schliessen zu dürfen, dass das Molekulargewicht flüssiger Essigsäure

$$M_0 = 1{,}61\,.\,60 = 97$$

zu setzen sei. Dieser Schluss ist jedoch nicht begründet, vielmehr erklärt sich der Befund jener Forscher sehr einfach daraus, dass die Dichte des gesättigten Essigsäuredampfes bei der Versuchstemperatur (118°) nahe 1,61mal so gross ist, als dem theoretischen Werte (2,08) entspricht, und dass das hieraus berechnete Molekulargewicht (97) in die Formel eingesetzt werden muss. Gleichzeitig beweisen diese Versuche, dass der osmotische Druck gelöster Substanzen der normale ist, d. h. den Gasgesetzen gehorcht, auch wenn der Dampf des Lösungsmittels sich abnorm verhält.

Auf eine Beziehung, die zwischen der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels und seiner Dielektrizitätskonstante zu bestehen scheint, werden wir in Kap. 7 dieses Buches zu sprechen kommen.

[1]) Vgl. indessen Brühl, Zeitschr. physik. Chem. **18.** 514 (1895) u. **27.** 319 (1898).
[2]) Compt. rend. **110.** 402; Zeitschr. physik. Chem. **5.** 423 (1890).

Molekulargewicht von stark komprimierten Gasen und von Flüssigkeiten. Eine auf stark komprimierte Gase und auf Flüssigkeiten allgemein anwendbare Methode zur direkten Bestimmung des Molekulargewichts besitzen wir nicht. Die Uebertragung der Regel von Avogadro, dass gleiche Volumina bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke gleichviel Moleküle enthalten, auch auf derartige Substanzen entbehrt nicht nur jeder Begründung, sondern ist direkt unwahrscheinlich. Es wurde bereits S. 243 darauf hingewiesen, dass der weitere Ausbau der Theorie von van der Waals vielleicht zur Lösung dieser Frage führen wird; man kann wohl zur Zeit so viel mit einiger Sicherheit behaupten, dass diejenigen Substanzen, die den Forderungen der Theorie der übereinstimmenden Zustände, wie z. B. die Halogenderivate des Benzols (S. 238), wenigstens im grossen und ganzen genügen, im Zustande als stark komprimiertes Gas oder als Flüssigkeit gleiche Molekulargrösse besitzen, wie im Zustande verdünnten Gases oder verdünnter Lösung, und es liegt gewiss die Annahme nahe, dass, wenn eine Substanz sehr grosse Abweichungen von der Theorie der übereinstimmenden Zustände aufweist, dieselben durch eine Aenderung ihrer Molekulargrösse bei der Kompression oder bei der Verflüssigung hervorgebracht seien. Es scheint, dass der Vergleich des Druckes und des Molekularvolums des gesättigten Dampfes einer Substanz mit den Werten, welche diese Grössen unter übereinstimmenden Umständen für Fluorbenzol annehmen, am vorteilhaftesten zur Entscheidung obiger Frage heranzuziehen sein wird, weniger der des Molekularvolumens der Flüssigkeit, das vermutlich durch eine Polymerisation der Moleküle nur sehr wenig geändert wird.

Eine Reihe wichtiger Kriterien sind von obigen Gesichtspunkten aus von Guye (Archives des Sciences Phys. et Nat. de Genève **31.** 38, 1894) angegeben worden: 1. Die kritische Dichte ist (S. 239) bei den meisten Substanzen das 3,8fache der nach den Gasgesetzen zu berechnenden; in den Fällen, wo das Verhältnis merklich grösser (z. B. 4,0) ist, muss auf Polymerisation geschlossen werden. — 2. Ebenso, wenn die Regel von Cailletet und Mathias (S. 236) nicht stimmt, d. h. das arithmetische Mittel der Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf nicht linear mit der Temperatur abnimmt; eine ausgesprochene Abweichung hievon zeigt z. B. der Alkohol. — 3. Wenn die Verdampfungswärme mit zunehmender Temperatur ein Maximum erreicht, so ist die Flüssigkeit stärker polymerisiert als der gesättigte Dampf. — 4. Wenn die Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit diejenige einer anderen Flüssigkeit schneidet, welche nach den obigen Kriterien im flüssigen Zustande nicht polymerisiert ist, so ist die erstere als polymerisiert anzusehen.

Eine sehr aussichtsvolle Methode, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen, verdankt man Eötvös[1]), der durch eine Reihe Versuche folgende auffallende Gesetzmässigkeit bestätigt fand; bezeichnet γ die in Dynen ausgedrückte Oberflächenspannung einer Flüssigkeit (S. 60), v ihr Molekularvolum (Molekulargewicht mal spe-

[1]) Wied. Ann. **27.** 452 (1886).

zifischem Volum, d. h. den von einem Mol der Flüssigkeit eingenommenen Raum), so gilt die Beziehung

$$\gamma v^{\frac{2}{3}} = k(T - T_0), \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

worin T_0 eine von der kritischen nicht sehr verschiedene Temperatur und k eine von der Natur der Flüssigkeit unabhängige Konstante bedeutet. Diese Beziehung wurde späterhin von Ramsay und Shields[1]) eingehend experimentell geprüft und ein guter Anschluss an die Beobachtungen dadurch erzielt, dass Gleichung (1) auf die Form

$$\gamma v^{\frac{2}{3}} = k\,(\tau - d) \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

gebracht wurde, worin τ abwärts von der kritischen Temperatur zu zählen und d in der Regel nahe gleich 6 zu setzen ist; Gleichung (2) gilt jedoch genau nur, wenn τ grösser als ca. 35° gewählt wird, erstreckt sich also nicht auf die nächste Nachbarschaft des kritischen Punktes.

Denken wir uns das Mol der betreffenden Flüssigkeit in Kugelgestalt, so ist ihr Radius $\sqrt[3]{v}$, ihre Oberfläche also $v^{\frac{2}{3}}$ proportional, und es ist demgemäss $\gamma v^{\frac{2}{3}}$ eine der molekularen Oberflächenenergie der Kugel proportionale Grösse. Die Gleichungen (1) und (2) besagen dann einfach, dass der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie (in nicht zu grosser Nähe des kritischen Punktes) unabhängig von der speziellen Natur der Flüssigkeit ist.

Setzen wir die molekulare Oberflächenenergie gleich $\gamma v^{\frac{2}{3}}$, so ist ihr Temperaturkoeffizient k nach Eötvös ca. 2,27, nach Ramsay und Shields ca. 2,12.

Man kann das Gesetz von Eötvös auch so aussprechen: die zur Bildung der Oberfläche eines kugelförmigen Mols einer Flüssigkeit verbrauchte Arbeit ändert sich für alle Flüssigkeiten in gleicher Weise mit der Temperatur. Dasselbe gilt nach Avogadros Regel für die zur Entstehung eines Mols eines Gases unter einem konstanten Druck verbrauchte Arbeit; in letzterem Falle ist ja diese Arbeit nach der Gasgleichung einfach der absoluten Temperatur proportional.

Es verhalten sich normal, d. h. es liefern für den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenspannung einen nahe an 2,12 liegenden Wert u. a. folgende Flüssigkeiten:

	k
Benzol	2,17
Chlorbenzol	2,08
Tetrachlorkohlenstoff . . .	2,11

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12. 433 (1893).

	k
Aethyläther	2,17
Schwefelkohlenstoff	2,02
Benzaldehyd	2,16
Nitrobenzol	2,09
Anilin	2,05
Pyridin	2,23
Phosphorchlorür	2,10

ferner eine grosse Reihe untersuchter Ester[1]).

Anomale (niedrigere und von der Temperatur abhängige) Werte von k liefern die Alkohole (1,0—1,6), die organischen Säuren (0,8—1,6), Aceton (1,8), Propionitril (1,5), Nitroäthan (1,7), Methylurethan (1,6), Valeroxim (1,7), Wasser (0,9—1,2). Um den Normalwert der Temperaturkoeffizienten zu erhalten, müsste bei diesen Flüssigkeiten der Wert des Molekulargewichts erhöht, d. h. auf Assoziation der Moleküle geschlossen werden. Allein eine sichere Berechnung des Grades der Assoziation aus der Abweichung vom Normalwert scheint bei dem bisherigen Stande unserer Kenntnisse nicht möglich, insbesondere ist die von Ramsay benutzte Berechnungsweise gewissen Bedenken unterworfen.

An einer sicheren theoretischen Ableitung der Regel von Eötvös fehlt es zur Zeit; vgl. darüber die Bemerkungen von mir (Jahrb. der Chemie **3.** 18, 1893) und besonders die ausführliche Studie von van der Waals (Zeitschr. physik. Chem. **13.** 713, 1894). Aus den bisherigen Resultaten ist wohl nur folgendes mit einiger Sicherheit zu schliessen: 1. Wenn eine Substanz im gasförmigen und flüssigen Aggregatzustande das gleiche Molekulargewicht besitzt, so beträgt k nahe 2,12, wenn zur Berechnung der molekularen Oberflächenenergie dieser Wert des Molekulargewichts benutzt wird. — 2. Man findet für k einen kleineren Wert als 2,12, wenn das Molekulargewicht im flüssigen Aggregatzustande grösser ist, als im gasförmigen, allein es ist wohl noch eine offene Frage, ob für k allein das mittlere Molekulargewicht der Flüssigkeit und nicht auch das des Dampfes bestimmend ist. — Möglicherweise liesse sich empirisch durch Untersuchung der Kapillarspannung von Gemischen eine Regel ausfindig machen, um bei sich assoziierenden Flüssigkeiten das mittlere Molekulargewicht der Flüssigkeit aus dem beobachteten Wert von k ableiten zu können; in der Tat fand kürzlich Pekár (Zeitschr. physik. Chem. **39.** 433, 1902), dass bei einzelnen Gemischen wenigstens annähernd das mittlere Molekulargewicht der Mischung den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenspannung bestimmt.

Eine dritte Methode, die zur Untersuchung des Molekularzustandes einer Flüssigkeit benutzt werden kann, siehe im Kap. 5 dieses Buches, Abschnitt Siedepunktsregelmässigkeiten. Von Linebarger[2]) ist ferner in einer interessanten Studie über die Dampfspannung von Gemischen der Partialdruck der Komponenten zur Entscheidung der Frage herangezogen worden, ob Assoziation stattfindet. — Es sei am Schlusse dieses Abschnittes noch betont, dass alle hier erwähnten Methoden mit

[1]) Ramsay u. Aston, Zeitschr. physik. Chem. **15.** 98 (1894); Guye und Baud, ibid. **42.** 379 (1903). — Vgl. auch die S. 99 erwähnte Arbeit von Schenck.

[2]) Amer. Chem. Journ. **17.** 615. 690 (1895).

bemerkenswerter Uebereinstimmung darauf hinweisen, dass die Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeiten sich nicht polymerisiert, wohl aber gewisse Körperklassen, wie die Säuren, Alkohole und besonders das Wasser im flüssigen Aggregatzustande Komplexe (vielleicht vorwiegend Doppelmoleküle) bilden, wozu die letzterwähnten Stoffe auch im gasförmigen und gelösten Zustande Neigung verraten.

Von Guye[1]) ist versucht worden, die kritische Dichte zur Entscheidung der Frage nach dem Molekularzustand beim kritischen Punkte zu verwenden, doch dürften die bisherigen Messungen gerade dieser Grösse zu unsicher und zu spärlich sein, um die Basis eines weiteren Vordringens in dieser Richtung bilden zu können.

Molekulargewicht fester Stoffe. An einem Wege, der zur Kenntnis des Molekulargewichts fester Stoffe führt, fehlt es zur Zeit, wie ja überhaupt unsere molekularen Vorstellungen über die Natur der festen Aggregatzustände noch sehr vage sind (S. 244). — Etwas hoffnungsvoller sieht die Sache für die in verdünnter fester Lösung befindlichen Stoffe aus, auf die möglicherweise Avogadros Regel Anwendung finden kann (S. 174).

Die auf letzterem Wege gewonnenen Resultate sind noch Bedenken unterworfen; vgl. dazu Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **9.** 137 (1892), Küster, ibid. **13.** 445 (1894), **17.** 357 (1895), Hoitsema, ibid. **17.** 1 (1895), Würfel, Dissertation. Marburg 1896.

IV. Kapitel.

Konstitution der Moleküle.

Allotropie und Isomerie. Die Eigenschaften aller Stoffe ändern sich mit den äusseren Bedingungen, unter denen wir sie untersuchen. Diese äusseren Bedingungen, welche auf das physikalische wie chemische Verhalten der Stoffe den grössten Einfluss ausüben, sind in erster Linie Temperatur und Druck; aber auch Magnetisierung, Elektrisierung, Belichtung etc. vermag je nach Umständen auf die Eigenschaften in dem einen oder anderen Sinne modifizierend einzuwirken. Einer Beschreibung des Verhaltens eines chemisch individualisierten Stoffes muss also stets die Angabe zugefügt werden, unter welchen äusseren Bedingungen es untersucht worden ist.

Ferner sind unter allen Umständen die Eigenschaften zweier Stoffe verschiedener chemischer Zusammensetzung verschieden; im physikalischen wie chemischen Verhalten einer Verbindung tritt stets eine Aenderung ein, wenn wir auch nur ein Atom in ihrem Moleküle durch ein anderes ersetzen, aber diese Aenderung ist von sehr variablem Betrage. Atome, die sich im Molekülverbande gegenseitig ersetzen können, ohne dass der ganze Habitus der Verbindung eine durch-

[1]) Compt. rend. **112.** 1257 (1891); ausführlicher: Thèse, Paris 1891.

greifende Umwandlung erfährt, nennen wir chemisch analog; in den Elementen, welche eine Vertikalkolumne des periodischen Systems (S. 189) ausfüllen, haben wir eine Anzahl Gruppen derartiger chemisch analoger Elemente kennen gelernt. Wenn also häufig auch die Aenderung der Eigenschaften einer Verbindung bei Ersatz eines Atoms durch dasjenige eines ähnlich sich verhaltenden Elementes nur eine geringfügige ist, so ist sie doch in allen Fällen unzweifelhaft vorhanden; zwei in allen Eigenschaften sich gleich verhaltende Stoffe müssen also gleiche Zusammensetzung besitzen.

Keineswegs aber ist der umgekehrte Schluss zulässig, dass, wenn sich zwei Stoffe, unter gleichen äusseren Bedingungen untersucht, verschieden verhalten, sie auch von verschiedener Zusammensetzung sein müssen. Weder bei Elementen noch bei Verbindungen trifft dies zu, wie bereits die Fähigkeit der Stoffe lehrt, unter gleichen äusseren Bedingungen verschiedenen Aggregatzustand anzunehmen. Wir kennen ferner viele im festen Aggregatzustande befindliche Elemente in verschiedenen Modifikationen, die wir „allotrope Zustände" nennen; Phosphor ist uns in der gelben und roten Modifikation bekannt, und dies Element ist in diesen beiden Zuständen bei gleichen äusseren Bedingungen so sehr in seinem physikalischen Verhalten, wie in seiner chemischen Reaktionsfähigkeit verändert, dass man leicht glauben möchte, zwei auch stofflich verschiedene Körper vor sich zu haben; Kohle kommt in der Natur als Diamant, Graphit und sogenannter amorpher Kohlenstoff vor; Schwefel erscheint je nach seiner Darstellungsweise in rhombischer oder in monosymmetrischer Kristallform u. s. w. Worauf die Verschiedenheit der allotropen Modifikationen starrer Elemente zurückzuführen ist, wissen wir nicht; aber im Sinne der atomistischen Hypothese liegt die Annahme nahe, dass die Atome in verschiedener Anzahl oder in verschiedener Weise zum Molekülverbande zusammengetreten sind. Nähere Anhaltspunkte zur Prüfung dieser Annahme fehlen uns freilich zur Zeit, da einen Einblick in die molekulare Konstitution fester Stoffe zu gewinnen bisher nicht möglich war.

Viel häufiger noch finden wir den Fall, dass eine chemische Verbindung, und zwar nicht nur in fester Form, sondern in allen Aggregatzuständen, in verschiedenen Modifikationen vorkommen kann. Derartige Verbindungen nennen wir isomer[1]); gerade bei Erklärungen der Isomeriefälle hat die Molekularhypothese Ausgezeichnetes geleistet, indem sich an ihrer Hand neue Fälle isomerer Verbindungen häufig haben auffinden lassen, und umgekehrt finden wir in der Geschichte der theoretischen Chemie wiederholt die Tatsache, dass das Bestreben, gewisse neue Isomerieverhältnisse aufzuklären, zu einem weiteren kühnen Ausbau der Molekularhypothese geführt hat, welcher seinerseits wiederum fördernd auf die experimentelle Forschung zurückwirkte.

[1]) Ein Beispiel einer Isomerie bei einem Elemente ist gewöhnlicher Sauerstoff und Ozon.

Zur Geschichte der Isomerielehre, die gleichzeitig diejenige der Konstitutionstheorie ist, sei folgendes bemerkt: 1823 bemerkte Liebig, dass das von ihm analysierte knallsaure Silber mit dem 1822 von Wöhler untersuchten cyansauren Silber gleiche Zusammensetzung besitzt. 1825 konstatierte Faraday, dass das von ihm entdeckte Benzol mit Acetylen gleich zusammengesetzt ist, und 1828 gelang Wöhler die direkte Ueberführung eines Isomers in ein anderes, nämlich die Umwandlung von cyansaurem Ammonium in Harnstoff. Die Zahl der Isomeriefälle häufte sich bald ausserordentlich; 1832 konstatierte Berzelius die Isomerie von Traubensäure und Weinsäure etc., und besonders viele Beispiele lieferte die organische Chemie, zumal nachdem ihr die theoretische Deutung gelungen war. — Für die Entwicklung der Stereochemie des Kohlenstoffs war besonders die von Wislicenus untersuchte Isomerie der Milchsäuren (1871) und diejenige von Fumar- und Maleïnsäure (1887) von ausschlaggebender Bedeutung, während die Stereochemie des Stickstoffs in dem Isomeriefall des 1883 von Goldschmidt und des 1888 von V. Meyer und Auwers entdeckten Benzildioxims ihr erstes experimentelles Material fand.

Konstitution der Moleküle. Man kann nun zunächst fragen, ob die Verschiedenheiten der Eigenschaften isomerer Verbindungen in einer Verschiedenheit der Molekulargrösse begründet, also darauf zurückzuführen sei, dass die Atome zum Moleküle der Verbindung zwar in gleichem Mengenverhältnis, aber in ungleicher Zahl sich vereinigt haben. Die Erfahrung antwortet hierauf, dass zwar häufig dieser Umstand sicherlich zur stofflichen Verschiedenheit beiträgt, aber keineswegs zur Erklärung aller Isomerieverhältnisse hinreichend ist. Neben Stoffen von gleicher Zusammensetzung und verschiedener Molekulargrösse, wie Acetylen, C_2H_2, und Benzol, C_6H_6 (Isomerie im weiteren Sinne oder Polymerie), sind besonders unter den Kohlenstoffverbindungen viele Stoffe bekannt, die bei voneinander aufs deutlichste abweichendem physikalischen und chemischen Verhalten gleiche Molekulargrösse mit gleicher Zusammensetzung vereinen (Isomerie im engeren Sinne oder Metamerie).

Die Existenz der metameren Verbindungen gibt uns ein Mittel an die Hand, zu bestimmteren Vorstellungen über die Art des Zusammentritts der Atome zum Molekül überzugehen; sie schliesst zunächst die Annahme aus, dass die Atome einer chemischen Verbindung im Molekülverbande, ähnlich etwa wie die Moleküle eines homogenen Flüssigkeitsgemisches, alle nur denkbaren Lagen gegen einander einnehmen können; andernfalls müsste ja, ebenso, wie durch Zusammenbringen bestimmter Substanzmengen verschiedener Stoffe nur ein einziges physikalisches Gemisch von ganz bestimmten Eigenschaften erzeugt werden kann, so auch bei einem Zusammentritt einer gewissen Anzahl Atome verschiedener Elemente zum Moleküle einer chemischen Verbindung die letztere immer von gleichen Eigenschaften resultieren, was eben durch die Möglichkeit, zu metameren Verbindungen zu gelangen, widerlegt wird. Es muss vielmehr die Annahme gemacht werden, dass zwischen den Atomen im Moleküle gewisse Kräfte wirksam sind, welche ihre relative Lage bestimmen, und dass je nach der Art des Zusammentritts der Atome diese relative Lage wechseln kann. Die Verschiedenheiten des physikalischen und chemischen Verhaltens

metamerer Verbindungen müssen also auf eine Verschiedenheit der Anordnung der Atome im Moleküle, oder, wie man sagt, auf eine verschiedene Konstitution des Moleküls zurückgeführt werden.

Man darf sich nicht verhehlen, dass man im Bestreben, die Atomistik vom dargelegten Gesichtspunkte aus weiter zu verfolgen und zu bestimmten Vorstellungen über die Anordnung der Atome im Molekül überzugehen, ein Gebiet von völlig hypothetischer Natur zu betreten sucht, welches wohl kaum je auf andere Weise als getragen von den Schwingen kühner Phantasie wird erreicht werden können. Die aus diesem Grunde wohl gelegentlich an die vorsichtige Naturforschung gerichtete Forderung, von einem derartigen Bemühen überhaupt Abstand zu nehmen, erscheint trotzdem unberechtigt; denn eine solche Forderung würde einerseits dem Verzicht auf den Gewinn anschaulicher Vorstellungen über manch wichtige Naturerscheinung gleichkommen. deren weder der Experimentator noch der Theoretiker entraten kann, und anderseits wenig dem Grundprinzip naturwissenschaftlicher Methodik entsprechen, welche eine als so nützlich und fruchtbringend erkannte Hypothese, wie sie die atomistische ist, bis in alle Konsequenzen zu verfolgen gebietet.

Die chemischen Kräfte. Weder über die Natur der Kräfte, welche die Atome im Molekülverbande zusammenhalten und sie daran hindern, ihrer Wärmebewegung folgend auseinanderzufahren, noch über ihr Wirkungsgesetz wissen wir zur Zeit etwas Bestimmtes, doch haben wir viele Gründe zu der Annahme, dass diese chemischen Kräfte ähnlich wie die zur Erklärung der Kapillaritäts- und verwandter Erscheinungen angenommenen nur in unmittelbarer Nähe der Atome wirken und mit der Entfernung sehr schnell abnehmen. Zur Erklärung der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der Elemente und der verschiedenen Festigkeit, mit der die Atome in den einzelnen Verbindungen aneinander gekettet sind, müssen wir ferner annehmen, dass die gegenseitige Wechselwirkung der Atome mit der Natur der letzteren im höchsten Maasse sich ändert; zur Erklärung des Umstandes ferner, dass auch gleichartige Atome zu einem Moleküle sich vereinigen können, müssen wir weiterhin annehmen, dass auch zwischen den Atomen des gleichen Elementes chemische Kräfte wirksam sind, welche ebenfalls mit seiner Natur ausserordentlich variabel sind.

Die Beantwortung der Frage, wie diese Kräfte mit der Natur der reagierenden Elemente variieren, wird ausserordentlich erschwert durch den Umstand, dass in der überwältigenden Mehrzahl von Reaktionen nicht eine einzige Wechselwirkung, sondern der Unterschied mehrerer Wechselwirkungen zur Geltung kommt. Bei der Bildung von Jodwasserstoff z. B.

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ$$

ist keineswegs die sogenannte Affinität zwischen Wasserstoff und Jod allein massgebend, sondern bevor je ein Atom der beiden reagierenden

Elemente in Wechselwirkung treten kann, muss das Band gelockert sein, welches je zwei Atome derselben im Molekül H_2 und J_2 zusammenhält. Geht die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts vor sich (wie es bei nicht zu hohen Temperaturen geschieht), so kommt sie gegen die Affinität der H- und J-Atome untereinander und im Sinne der Affinität zwischen H und J zu stande; geht die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links vor sich (wie es bei hoher Temperatur geschieht), so kommt sie umgekehrt gegen die Affinität der zwischen verschiedenartigen und im Sinne der zwischen den gleichartigen Atomen wirkenden Affinität zu stande, und ähnlich liegt die Sache bei fast allen näher studierten Reaktionen, so dass aus dem Verlauf einer Reaktion in den seltensten Fällen ein einfacher Schluss auf die Intensität der chemischen Kräfte gestattet ist. Die Affinität ändert sich mit den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes sicherlich in allen Fällen, wenn auch qualitativ sehr verschieden; aber wo die Aenderung zu suchen ist, bleibt uns häufig gänzlich unbekannt. Wir vermögen z. B. nicht anzugeben, wie im obigen Falle die Affinität zwischen den gleichartigen und ungleichartigen Atomen mit der Temperatur sich ändert; wir können aus dem Reaktionsverlaufe nur schliessen, dass bei niederer Temperatur die Affinität zwischen den ungleichartigen, bei höherer Temperatur diejenige zwischen den gleichartigen überwiegt.

Um zu einem näheren Einblick in die Wirkungsweise der Verwandtschaftskräfte zu gelangen, muss man offenbar auf diejenigen Reaktionen zunächst das Augenmerk richten, wo jene in möglichster Einfachheit zum Ausdruck gelangen; diese ist nun dort anzutreffen, wo ein Molekülkomplex in einfachere sich spaltet (Dissoziation) oder umgekehrt mehrere Moleküle zu einem komplizierten zusammentreten (Addition); hier geht der chemische Umsatz entweder gegen den Sinn oder im Sinne nur einer Affinität vor sich. Der einfachste Fall ist hier wiederum der, dass zwei Elementaratome zu einem Moleküle sich vereinigen, oder umgekehrt ein zweiatomiges Molekül eines Elementes sich spaltet, wie es z. B. bei der Dissoziation des Joddampfes der Fall ist:

$$J_2 = J + J.$$

Die Untersuchung der Bedingungen, unter welchen diese Reaktionen zu stande kommen, unterrichtet uns über die Affinität, die zwischen den betreffenden Elementaratomen wirksam ist; von einem eingehenden Studium solcher einfachen Fälle dürfte vielleicht am ersten ein Fortschritt in diesen Fragen zu erhoffen sein, welche bisher ihrer Beantwortung so fern liegen.

Valenzlehre. Ohne auf bestimmte Vorstellungen über die Natur der chemischen Affinität einzugehen, war es möglich, die Art der Verkettung der Atome im Molekül nach einem gewissen Schema zu betrachten, welches den Ueberblick und die Klassifizierung der chemischen Verbindungen nicht nur ausserordentlich erleichtert, sondern auch ihre

Reaktionsfähigkeit in mancher Hinsicht verständlich und dem Gedächtnisse leicht fassbar macht. Viele Beobachtungen führten zur Erkenntnis, dass häufig Elemente oder Radikale sich im Molekülverbande gegenseitig ersetzen können, ohne dass die Eigenschaften und insbesondere die Reaktionsfähigkeit der Moleküle eine durchgreifende Aenderung erfährt. In sehr vielen Fällen ist es z. B. möglich gewesen, in das Molekül an Stelle des Wasserstoffatoms ein Atom der Elemente F, Cl, Br, J, Li, Na, K etc. oder gewisse Atomgruppen wie NH_2, NH_4, CH_3, C_2H_5, C_6H_5 etc. einzuführen, immer zwar unter gleichzeitiger Aenderung des physikalischen und chemischen Verhaltens der Verbindung, aber anderseits niemals, ohne dass einzelne deutlich ausgesprochene Aehnlichkeiten zwischen der neuen und der ursprünglichen Verbindung bestehen blieben. Diese auf ein ungemein reichhaltiges Beobachtungsmaterial gegründete Erfahrung fasste man in dem Satze zusammen, dass solche Elemente oder Radikale einander chemisch gleichwertig oder äquivalent seien. Andere derartige chemisch gleichwertige Elemente sind O, Mg, Zn, Ca, Sr, Ba etc., die ebenfalls im Molekülverbande häufig sich leicht in einer Weise ersetzen lassen, welche den ganzen Habitus der Verbindung nicht von Grund auf ändert; in den Vertikalreihen der auf S. 189 befindlichen Tabelle ist eine Anzahl Gruppen derartiger Elemente aufgeführt.

Man hat nun weiterhin die Beobachtung gemacht, dass auch Elemente von chemisch nicht gleichwertigen Gruppen häufig einander leicht ersetzen können, aber nicht in der Weise, dass einfach ein Atom eines Elementes an Stelle eines anderen in das Molekül eingeführt werden kann, sondern dass dieser Ersatz nur so erfolgt, dass an Stelle einer Anzahl Atome des Elementes der einen Gruppe eine verschiedene Anzahl Atome eines Elementes der anderen Gruppe tritt; zwei Atome H, Li, Na, F, Cl etc. können z. B. häufig ein Atom O, Mg etc. ersetzen. Auf diesem Wege gelangt man zu einer Vergleichung des chemischen Wertes oder der Valenz von zu verschiedenen Gruppen gehörigen Elementen und zu einer quantitativen Bestimmung derselben. Da kein Element bekannt ist, dessen Atome in grösserer Anzahl als eines an Stelle des Wasserstoffs treten können, so gilt die Valenz des letzteren als Einheit, d. h. man bezeichnet den Wasserstoff und verwandte Elemente als einwertig. Dann müssen der Sauerstoff etc. als zweiwertig, der Stickstoff, Phosphor etc. als dreiwertig, Kohlenstoff, Silizium etc. als vierwertig aufgefasst werden u. s. w.

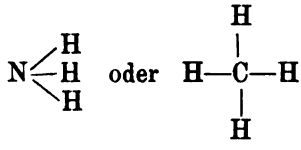
Zur Erklärung dieses Verhaltens nimmt man gewöhnlich an, dass die chemische Kraft der Elementaratome nicht gleichmässig im Raum nach allen Richtungen wirkt, wie z. B. von der Anziehung eines gravitierenden Massenpunktes oder von der gegenseitigen Anziehung der Moleküle einer Flüssigkeit vorausgesetzt werden muss, sondern dass die Affinität ausschliesslich oder vorzugsweise in gewissen Richtungen wirksam ist; die Zahl dieser bevorzugten Richtungen oder Strahlen entspricht nach dieser Anschauung

dem chemischen Werte des Atoms. Die chemische Kraft des Wasserstoffs wirkt also nur nach einer Richtung, diejenige des Sauerstoffs nach zweien, des Kohlenstoffs nach vieren u. s. w. Den Zusammenhalt der Atome im Molekülverbande denkt man sich in der Weise erzeugt, dass je eine von einem Atome ausgehende Kraftlinie in die von einem anderen Atome ausgehende übergeht, dass mit anderen Worten die Valenzen der verschiedenen Atome sich gleichsam gegenseitig sättigen.

Durch die soeben dargelegten Anschauungen erhält man einen Ueberblick, wenn auch nicht über alle existenzfähigen Verbindungen, so doch wenigstens im grossen und ganzen über die, welche sich vorzugsweise und leicht bilden und durch relativ grosse Beständigkeit ausgezeichnet sind. So werden zwei einwertige Elemente, wie Chlor und Wasserstoff, oder zwei zweiwertige, wie Calcium und Sauerstoff, im Sinne obiger Annahmen und im Einklang mit der Erfahrung zu folgenden Verbindungen von grosser Stabilität

$$H—Cl \text{ und } Ca=O$$

vorzugsweise zusammenzutreten geneigt sein; die verbindenden Striche sollen, wie allgemein üblich, die ineinander einmündenden Kraftlinien repräsentieren. Aehnlich wird die Bildungsfähigkeit von Molekülen wie



ohne weiteres verständlich. Dass auch gleichartige Atome zu Molekülkomplexen, wie

$$H—H,\ O=O \text{ u. s. w.}$$

zusammentreten können, bietet nichts Ueberraschendes, weil man zur Erklärung ihrer Konstitution nach demselben Schema wie bei der Vereinigung ungleichartiger verfahren kann; wir müssen eben bezüglich der Sättigungsfähigkeit der Valenzen die Annahme machen, dass jede Valenz durch jede andere, gleichgültig, ob sie von einem gleichartigen oder ungleichartigen Atome ausgeht, gesättigt werden kann, wenn auch quantitative Unterschiede der durch die Sättigung vollzogenen Verkettung der Atome im weitgehendsten Maasse vorhanden sind.

Dualistische und unitarische Anschauungsweise. Wenn man aber auch, wie soeben betont, daran festhalten muss, dass nach der bisherigen Erfahrung die gegenseitige Sättigungsfähigkeit der Valenzen eine fast unbeschränkte ist, dass also ähnlich, wie alle ponderable Materie sich gegenseitig anzieht, gleichgültig, welches ihre Beschaffenheit sei, so auch je zwei der als Valenzen bezeichneten Kraftlinien unter geeigneten Umständen wohl stets zur gegenseitigen Einwirkung zu gelangen vermögen, gleichgültig, von welchem Atome sie ausgehen, so ist anderseits die Intensität dieser Einwirkung im höchsten Maasse

sowohl von der Natur der beiden an einander gereihten, wie von der Zahl und Beschaffenheit der anderen Atome abhängig, die ausserdem noch im Molekülverbande zugegen sind. Und da ist es nun sehr auffallend, dass im grossen und ganzen die Atome und die jenen in ihrem chemischen Verhalten vergleichbaren Atomkomplexe, die Radikale, sich in zwei Gruppen sondern lassen, zwischen denen ein polarer Gegensatz unverkennbar ist; während die zur nämlichen Gruppe gehörenden Atome und Radikale gegenseitig mehr oder weniger chemische Indifferenz zeigen, finden im allgemeinen zwischen den einzelnen Repräsentanten der einen und der anderen Gruppe sehr heftige Affinitätsäusserungen statt. Zur einen Gruppe gehören der Wasserstoff, die Metalle, Radikale wie NH_4 u. s. w., zur anderen die Halogene und die anderen Metalloide, ferner Radikale wie OH, SO_4 u. s. w.

Die Existenz eines polaren Gegensatzes in der chemischen Wechselwirkung ist somit ganz unzweifelhaft und wird in ein noch helleres Licht durch die Vorgänge der Elektrolyse gerückt, bei welcher die Repräsentanten der ersten (positiven) Gruppe zur Kathode, diejenigen der zweiten (negativen) Gruppe zur Anode wandern; die Entdeckung derselben führte Davy und besonders Berzelius (1810) zur Aufstellung der elektrochemischen Theorie, welche jenen unleugbar vorhandenen Dualismus der gegenseitigen Affinität zum Leitstern der chemischen Forschung erhob und jenen polaren Gegensatz aus demjenigen zwischen positiver und negativer elektrostatischer Ladung erklärte.

Allein alsbald erwies sich die Durchführung dieser Anschauung als unmöglich; abgesehen von der mangelhaften Berücksichtigung, welche diese Theorie der physikalischen Seite der Frage zu Teil werden liess und wodurch sie sich bereits in ihren Prämissen unhaltbar machte, lernte man chemische Vorgänge kennen, welche in entschiedenstem Gegensatze zur ausschliesslich dualistischen Auffassungsweise standen; wie sollte man sich von ihrem Standpunkte aus die gegenseitige und zwar sehr energische Bindungsfähigkeit zweier gleicher Atome, welche man in den Molekülen vieler Elemente (wie H_2, O_2, Cl_2 u. s. w.) konstatieren muss, wie das abnorme Verhalten des Kohlenstoffs erklären, der Wasserstoff und Chlor, also je eines der am ausgesprochensten positiven und negativen Elemente, gleich fest zu binden im stande ist?

Anstatt hieraus den Schluss zu ziehen, dass bei der chemischen Wechselwirkung neben polar (wie die elektrische Anziehung und Abstossung) ausserdem noch einheitlich (wie z. B. die Newtonsche Anziehung ponderabler Materie) wirkende Kräfte zur Geltung kommen, zog man es in der Folgezeit vor, im Gegensatz zum einseitig dualistischen Standpunkte von Berzelius sich einer nicht minder einseitigen unitarischen Anschauungsweise hinzugeben, was sich übrigens historisch sehr einfach aus dem Umstande erklärt, dass bei der Beschäftigung mit den Kohlenstoffverbindungen, die den Gegenstand der aufblühenden organischen Chemie bildeten, in der Tat die dualistische Auffassung unzureichend ist. Es scheint, dass letztere gegenwärtig,

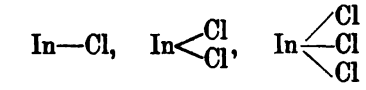
wo man den Erscheinungen der Elektrolyse wieder regeres Interesse entgegenbringt, mehr zu ihrem Rechte gelangt, und dass sich ein tieferes Verständnis für den auch dem modernen Chemiker unentbehrlichen Begriff des „positiven" oder „negativen" Verhaltens vieler Elemente oder Radikale heranbildet.

Veränderlichkeit des chemischen Wertes. Aus der Eigenschaft der chemischen Kräfte, mit den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes, der Gegenwart anderer Stoffe, schliesslich am meisten mit der Natur der in Wechselwirkung tretenden Atome veränderlich zu sein, erklärt sich die Mannigfaltigkeit der chemischen Umwandlungen. Als die Hauptaufgabe der theoretischen Chemie muss diejenige bezeichnet werden, die Art der Veränderlichkeit der Affinität von den bezeichneten Faktoren in Maass und Zahl auszudrücken. Inwieweit diese Aufgabe gelöst ist, wird in der Verwandtschaftslehre besprochen werden; hier sei nur das vom Standpunkte der Valenzlehre Wichtige vorausgeschickt.

Sowohl die Zahl der Valenzen, welche ein Atom im Molekülverbande betätigt, wie besonders die Intensität, mit welcher jene den Verband aufrecht erhalten, ist innerhalb gewisser Grenzen variabel. Während man über letzteren Punkt kaum je schwankend war, hat man die Lehre von der konstanten Valenz bis auf den heutigen Tag aufrecht zu erhalten gesucht, indem man einerseits die Möglichkeit, dass gewisse Valenzen ungesättigt bleiben können, zur Erklärung derjenigen Fälle einführte, wo ein Atom weniger Valenzen betätigte, als ihm zugeschrieben werden, und anderseits durch Aufstellung des Begriffes der „Molekülverbindungen" sich von der Existenzfähigkeit derjenigen Molekülkomplexe Rechenschaft gab, bei denen die Zahl der wirksamen Valenzen sich zu klein ergab, um ihren Zusammenhalt zu erklären. Es kann hier nicht erörtert werden, inwieweit bei diesen Erklärungsversuchen Worte sich zur rechten Zeit für den fehlenden Begriff des Wesens der Valenz einstellten; Tatsache bleibt jedenfalls, dass es bisher nicht möglich war, unter die oben angedeuteten Strukturschemata alle chemischen Verbindungen zu rubrizieren, und dass also vorläufig nichts anderes übrig bleibt, als von dem Wechsel des chemischen Wertes Notiz zu nehmen, wodurch ja übrigens die eminente Bedeutung der Valenzlehre für die chemische Systematik nicht sonderlich beeinträchtigt wird.

Allerdings hat sich für viele Verbindungen, bei denen auf den ersten Blick die Anzahl der betätigten Valenzen zu klein erschien, später eine mit der Valenzlehre im besten Einklange befindliche Konstitutionsformel auffinden lassen, wie besonders die unter Aufrechterhaltung der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs für die sogenannten „ungesättigten Verbindungen" aufgestellten Strukturschemata überzeugend lehren; der einfache Kunstgriff, welcher hier zum gewünschten Endziele führte, bestand bekanntlich in Einführung der Annahmen, dass mehrere Valenzen zweier C-Atome sich gegenseitig sättigen und dass

die C-Atome auch Ringe bilden können, Annahmen, welche (s. w. u.) in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen theoretisch wie experimentell gleich bedeutende Triumphe gefeiert haben. Allein diese Erfolge, welche man der konsequenten Durchführung der Lehre von der konstanten Valenz verdankt, dürfen uns anderseits nicht blind machen Tatsachen gegenüber, die wenigstens vorläufig vom gleichen Standpunkte unerklärlich scheinen. Ein besonders merkwürdiger Fall ist vor einiger Zeit von Nilson und Pettersson[1]) aufgefunden worden, welche die unzweifelhafte Existenz dreier Chloride des Indiums



selbst im Gaszustande nachwiesen; ja selbst bei den Kohlenstoffverbindungen ist ein, wenn auch relativ äusserst seltener Wechsel der Valenz zu konstatieren. Seit langem nimmt man im Kohlenoxyd

ein zweiwertiges Kohlenstoffatom an; in neuester Zeit hat Gomberg[2]) im Triphenylmethan $(C_6H_5)_3C$ den ersten Fall von offenbar dreiwertigem Kohlenstoff realisiert. In dieser Hinsicht verdient auch das von Piloty[3]) dargestellte Porphyrexid besonderes Interesse, weil darin der Stickstoff nicht drei- oder fünf-, wie gewöhnlich, sondern vierwertig anzunehmen ist.

In der Tat führen denn auch die Anschauungen der kinetischen Gastheorie zu dem Resultate, dass derartig einfache Verhältnisse, wie sie die Lehre von der konstanten Valenz postuliert, kaum zu erwarten sind. Die sogenannte Stabilität der chemischen Verbindungen erscheint hienach als die Resultante zweier entgegengesetzter Kräfte, von denen die eine, die eigentliche chemische Kraft, die Atome im Molekülverbande festzuhalten sucht, während die andere, von der Wärmebewegung der Atome herrührend, den Molekülverband zu lockern strebt. Von letzterer ist augenscheinlich, dass sie mit der Temperatur sich ändern und zwar ohne Zweifel zunehmen wird; über die Natur der ersteren wissen wir nichts und können demgemäss auch nichts über eine etwaige Aenderung mit der Temperatur aussagen. Je mehr die chemische Anziehung überwiegt, umso stabiler wird die Verbindung sein. Wir treffen hier also Verhältnisse an, welche vergleichbar sind denen, zu welchen die kinetische Theorie der Flüssigkeiten hinführte (S. 221), und wie die Dampfspannung einer Flüssigkeit, welche aus der Konkurrenz der Kräfte, die von der Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle herrühren, und derer, die von der Anziehung zwischen letzteren resultieren, als das Maass ihrer Fähigkeit zu vergasen angesehen werden muss, so erscheint hienach die Dissoziationsfähigkeit und damit auch die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen durch die Konkurrenz analoger

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **2.** 669 (1888).
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **33.** 3150 (1900).
[3]) Ibid. **36.** 1283 (1903).

Kräfte bedingt. Im Sinne dieser Anschauungen erklärt sich ohne weiteres die vielfach beobachtete Abhängigkeit der Stabilität der Molekülkomplexe von den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Drucks; die hier gültigen Gesetze werden in der Verwandtschaftslehre ausführlich auseinandergesetzt werden. Man kann sich auf diesem Wege auch über den vielfach beobachteten Wechsel des chemischen Wertes Rechenschaft geben, indem durch die Wärmebewegung der Atome im Molekül ja leicht die Wirkung einzelner der als Valenzen bezeichneten Kraftlinien zum Verschwinden gebracht werden kann.

Die Molekülverbindungen[1]). Mehr Schwierigkeiten als die Erklärung derjenigen Fälle, wo das Auftreten ungesättigter Valenzen zu verzeichnen ist, oder mit anderen Worten Elementaratome in manchen Verbindungen weniger Valenzen betätigen, als ihnen von der Valenzlehre zuerkannt werden, bietet die Bildung wohl charakterisierter chemischer Verbindungen, bei denen mehr Valenzen vorhanden zu sein scheinen, als den sie zusammensetzenden Atomen nach ihrem sonstigen Verhalten zugesprochen werden können. Wasser und viele Salze müssen als in sich vollkommen gesättigte Verbindungen aufgefasst werden, bei denen keine freien Valenzen zur Verkettung anderer Atome mehr verfügbar sind; trotzdem haben wir in den kristallwasserhaltigen Salzen offenbare chemische Verbindungen vor uns, die nach den Regeln der multiplen Proportionen zusammengesetzt sind. Der Bindung von Kristallwasser ist die Erscheinung vergleichbar, dass viele Salze als Doppelsalze ebenfalls in stöchiometrischen Verhältnissen zusammenkristallisieren. Die Eigenschaft, nicht unzersetzt flüchtig zu sein, ist für diese Verbindungen keineswegs charakteristisch, sondern ihnen mit vielen anderen gemeinsam, die sich aufs beste den Regeln der Valenzlehre unterordnen. Hält man an der Dreiwertigkeit des Phosphors fest, so erscheint die Existenz der auch im Gaszustande vorkommenden Moleküle PCl_5 unerklärlich. Methyläther vermag ein Molekül Salzsäure zu addieren, was mit der so hoch ausgebildeten Valenzlehre der organischen Verbindungen im strikten Widerspruch steht. Sieht man den Sauerstoff als konstant zweiwertig an, so erscheint die Existenzfähigkeit von Molekülen der Grösse $(H_2O)_2$ unerklärlich, und doch müssen wir ihr Vorkommen im Wasserdampfe wie in Lösung annehmen, wenn wir die absolute Gültigkeit von Avogadros Regel und ihrer Uebertragung auf Lösungen nicht in Zweifel ziehen wollten u. s. w.

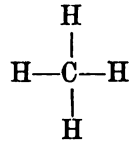
Derartige, durch Addition gesättigter Verbindungen entstandene Molekülkomplexe nennt man „Molekülverbindungen“; man nimmt vom Standpunkt der Valenzlehre an, dass die Komponenten dieser Aggregate bis zu einem gewissen Grade ihre Selbständigkeit im neuen Komplexe gewahrt haben und dass die Verknüpfung nicht durch von Atom zu Atom gehende Kraftlinien geschieht, sondern dass eine von den ursprünglichen Molekülen aus wirkende Gesamtanziehung den Ver-

[1]) Vgl. A. Naumann, Die Molekülverbindungen. Heidelberg 1872.

band herstellt. Diese Anschauung trägt allerdings der Tatsache Rechnung, dass die sogenannten „Molekülverbindungen" im allgemeinen von auffallend geringer Stabilität sind; anderseits muss aber dagegen erinnert werden, dass sich ein charakteristischer Unterschied zwischen den gewöhnlichen und den Molekülverbindungen trotz allen Suchens weder in ihrem physikalischen noch chemischen Verhalten hat auffinden lassen, und dass streng genommen zur Zeit aus den dargelegten Erscheinungen sich kein anderer Schluss ziehen lässt, als dass es unzweifelhaft chemische Verbindungen gibt, die in das Strukturschema der Lehre von der konstanten Valenz sich nicht einordnen lassen. — Auf einen bemerkenswerten Versuch A. Werners, auch für die Molekülverbindungen eine Systematik zu schaffen, werden wir im Kap. VII zu sprechen kommen.

Kohlenstoffverbindungen. Fast ausnahmslos und mit grossem und unzweifelhaftem Erfolge hat sich die Valenzlehre bei den Kohlenstoff- oder sogenannten organischen Verbindungen durchführen lassen, woselbst es teils schon gelungen ist, teils in naher Aussicht steht, für jede wirklich existierende Verbindung von hinreichend bekannter Reaktionsfähigkeit ein theoretisch mögliches Strukturschema aufzustellen, welches uns die Quintessenz ihres chemischen Verhaltens repräsentiert. Der Grund hievon ist wohl einmal darin zu suchen, dass infolge der Fülle des Materials und der Mannigfaltigkeit der Verhältnisse gerade hier jede Theorie reichliche Gelegenheit fand, sich der Feuertaufe des Experimentes zu unterwerfen; hauptsächlich aber findet die hohe Ausbildung der organischen Strukturchemie darin ihre Erklärung, dass nach allem, was wir wissen, die Verhältnisse bei den organischen Verbindungen in der Tat einfacher liegen, als anderswo, und dass der Kohlenstoff bei aller Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen ein in vieler Hinsicht regelmässigeres Verhalten zeigt als andere Elemente.

Die Grundlage der organischen Strukturchemie bildet die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, welche nach den vorbereitenden Arbeiten von Frankland mit Entschiedenheit gleichzeitig (1858) von Couper und Kekulé betont und von letzterem besonders in ihrer Fruchtbarkeit erkannt und nachgewiesen wurde. Indem man sich an Stelle der Wasserstoffatome des Methans



sukzessive andere einwertige Atome oder Radikale eingeführt oder zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Atom oder Radikal u. s. w. ersetzt denkt, gelingt es, für das ganze Heer der Kohlenstoffverbindungen Strukturformeln aufzustellen, welche nicht nur im Sinne der Valenztheorie als möglich angesehen werden müssen, sondern auch dem

mit ihrer Sprache Vertrauten vieles über die Reaktionsfähigkeit und die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Verbindung verraten.

Eigentümlichkeiten der Kohlenstoffverbindungen. Die Tatsache, dass es eine „organische Chemie" gibt, lässt die Frage entstehen, durch welche Eigentümlichkeiten die in diesem Zweige der Chemie behandelten Verbindungen so sehr ausgezeichnet sind, dass ihnen eine gesonderte und von dem Gesamtgebiete der Chemie losgelöste Behandlungsweise seitens des Lehrers nicht nur, sondern auch seitens des Forschers zu Teil wird. Wir sehen hier von dem Umstande ab, dass die Stoffe der organischen Chemie das Interesse des Tier- und Pflanzenphysiologen hauptsächlich beanspruchen, sowie dem Arzte und dem Techniker ganz besonders wertvoll sind, ein Umstand freilich, der, wenn auch mehr äusserlicher und zufälliger Natur, gewiss von ausschlaggebender Bedeutung war; wir wollen uns vielmehr nach den Ursachen fragen, welche das physikalische und chemische Verhalten der organischen Verbindungen in der Tat als ein von dem der übrigen in vieler Hinsicht verschiedenes erscheinen lassen.

Zweifellos ist es der Kohlenstoff, welcher der „Chemie der Kohlenstoffverbindungen" sein Gepräge aufdrückt; es wird also zu erörtern sein, inwiefern dieses Element eine gesonderte Stellung einnimmt. Von van't Hoff[1]) sind folgende Punkte angeführt worden:

1. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs bedingt es, dass die Derivatenzahl einer Kohlenstoffverbindung eine ausserordentlich hohe ist.

2. Die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich gegenseitig und zwar in sehr verschiedener Weise zu binden, lässt die mannigfachsten Kombinationen als möglich erscheinen.

3. Das Verhalten des Kohlenstoffs ist als in der Mitte zwischen positiv und negativ stehend aufzufassen, und das verleiht ihm die eigentümliche Fähigkeit, mit den verschiedensten Elementen, wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor u. s. w., sich zu verbinden; hieraus folgt auch die Fähigkeit, sich abwechselnd für Reduktions- und Oxydationsvorgänge zu eignen, die für das tierische und pflanzliche Leben von so hoher Bedeutung ist. Betrachten wir die erste Horizontalreihe des periodischen Systems (S. 189)

Li Be B C N O F,

so finden wir den Kohlenstoff gleichsam am Wendepunkte der Affinitätsunterschiede, indem rechts die ausgesprochen negativen, links die ausgesprochen positiven Elemente stehen.

Einen deutlichen Einfluss übt übrigens die Temperatur auf den Kohlenstoff aus; bei hohen Wärmegraden wächst seine Affinität zum Sauerstoff, er wird ausgesprochen positiv; möglicherweise würde starke Temperaturerniedrigung im entgegengesetzten Sinne wirken.

4. Je nach der Art und Weise, wie drei Valenzen eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind, ist die vierte entweder ausgesprochen positiv,

[1]) Ansichten über die org. Chemie I S. 34 ff., II S. 240 ff. Braunschweig 1881.

beziehungsweise negativ, oder aber mehr in der Mitte stehend. So ist die freie Valenz der Gruppe

$$\begin{matrix} H_2 \\ NO_2 \end{matrix} \!\!>\!\!\!> C-$$

häufig negativ; diejenige der Gruppe

$$H_3 \equiv C-$$

(Methylgruppe) ist bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit dem Wasserstoff am besten vergleichbar und demgemäss ausgesprochen positiv; die Gruppe z. B. des Cyans schliesslich

$$N \equiv C-$$

vermag bald positiv, bald negativ zu reagieren.

5. Eine weitere charakteristische Eigenschaft ist die Trägheit der Kohlenstoffbindungen und die dadurch bedingte Langsamkeit der Reaktionen, wo Kohlenstoffbindungen gelöst oder geschlossen werden müssen, welche die organische Chemie kennzeichnet und sich demgemäss in der Lebensfähigkeit der Tiere und Pflanzen wiederfindet.

So ist es wahrscheinlich, dass die Existenzfähigkeit einer Verbindung

$$Zn < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix},$$

während die entsprechende Wasserstoffverbindung

$$Zn < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

unbekannt ist, nicht so sehr aus der grösseren Affinität der Methylgruppe, verglichen mit dem Wasserstoff, zum Zn, als vielmehr daraus sich erklärt, dass die erstere Verbindung viel langsamer zerfällt als die letztere; bekannt ist ferner die Erscheinung, dass viele Kohlenstoffderivate stabiler sind als die Muttersubstanz (Methylsulfonsäure $CH_3 . SO_2 . OH$ ist viel stabiler als die schweflige Säure $H . SO_2 . OH$; man kennt Ester der instabilen Orthokohlensäure u. s. w.).

Die gleiche Trägheit der Kohlenstoffbindung ermöglicht es, Moleküle aufzubauen, deren Anordnung eine sozusagen übermässig gekünstelte und demgemäss unnatürliche ist; durch einen mehr oder minder energischen Anstoss erfolgt dann ein Uebergang in eine stabilere Anordnung und Verknüpfung der Atome. Häufig wird hiebei eine grosse Energiemenge in Freiheit gesetzt, und die Umlagerung wird dann zur Explosion, welche gleichsam zur Zerschmetterung des Moleküls führt; so erklärt es sich, dass die organische Chemie so zahlreiche Explosivstoffe aufzuweisen hat.

Methoden zur Bestimmung der Konstitution. Die hohe Entwicklung der organischen Strukturchemie und die ausserordentlichen experimentellen Erfolge, welche man ihrer zielbewussten Durchführung verdankt, beweisen auf das Schlagendste, wie glücklich die Aufstellung des Begriffes der „Konstitution der Moleküle“ gewesen ist. Im folgenden

habe ich versucht, einer Darstellung van't Hoffs[1]) folgend, in Kürze die leitenden Prinzipien anzudeuten, nach denen die Organiker bei der Aufstellung ihrer Strukturschemata zu verfahren pflegen.

1. Bei der Untersuchung der Bindungsweise der Atome im Moleküle einer Kohlenstoffverbindung, welche man als einheitlich erkannt hat, und deren Zusammensetzung durch die Analyse und deren Molekulargrösse durch eine der im Kap. III besprochenen Methoden vorher sicher gestellt werden muss, gibt zunächst die Valenz der in der Verbindung enthaltenen Atome (Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, Fünf- oder Dreiwertigkeit des Stickstoffs, Zweiwertigkeit des Sauerstoffs, Einwertigkeit des Wasserstoffs und der Halogene etc.) gewisse Anhaltspunkte, insofern als dadurch die Zahl der denkbaren Konstitutionsformeln sehr eingeschränkt wird, und zwar umsomehr, je konstanter die einzelnen Elemente sich in der Zahl ihrer Valenzen verhalten.

2. Nähere Anhaltspunkte liefert die Darstellungsart von Verbindungen unbekannter aus solchen bekannter Konstitution oder umgekehrt die Ueberführung der ersteren in letztere; in vielen Fällen kann man annehmen, dass die gebildeten Verbindungen eine mit der ursprünglichen verwandte Konstitution besitzen, und dies mit umso grösserer Sicherheit, je leichter die Umwandlung und Rückverwandlung sich erzielen lässt und je geringer die mit dem Umsatze verbundenen Energieänderungen sind. Die eigentümliche Trägheit der Kohlenstoffbindungen, welche der Chemie dieses Elementes ihr besonderes Gepräge aufdrückt (S. 288), rechtfertigt im gegebenen Falle die Voraussetzung, dass bei der Umwandlung möglichst wenige Valenzen gelöst und neu gebunden werden. Diese Methode der Konstitutionsbestimmung ist die bei weitem zuverlässigste und in ihrer Anwendung häufigste; gerade sie aber ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Valenzen in den organischen Verbindungen ihre Rolle zu wechseln pflegen, wohl fast ausschliesslich auf die Kohlenstoffverbindungen beschränkt.

3. Auf Grund der vielfach gemachten Erfahrung, dass die Reaktionsfähigkeit gewisser Atomgruppen (wie OH, CO, C_6H_5, NH_2 u. s. w.) häufig unverändert bestehen bleibt, wie auch das Molekül im übrigen zusammengesetzt sei, kann man aus der Reaktionsfähigkeit einer Verbindung umgekehrt auf die Existenz der entsprechenden Gruppen in ihrem Moleküle schliessen (Prinzip der Analogie in den Reaktionen).

4. Ein ausserordentlich elegantes Prinzip besteht in der Untersuchung der Zahl der isomeren Derivate; indem man nämlich zusieht, wieviel neue Verbindungen bei einer gleichen Substitution (etwa eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom) entstehen können, erhält man einen sicheren Aufschluss, ob die verschiedenen substituierten Atome verschiedenartige Funktionen im Molekülverbande ausüben oder nicht;

[1]) Ansichten über die org. Chemie. Braunschweig 1881.

so führte die Tatsache, dass es nur ein Phenylchlorid (C_6H_5Cl) gibt, zur Erkenntnis der identischen Bindung der Wasserstoffatome im Benzol; die Entdeckung dreier hydroxylierter Benzoësäuren machte die Unterscheidung der Ortho-, Para- und Metastellung notwendig, welche ebenfalls für die Auffassung der Benzolstruktur von fundamentaler Bedeutung wurde u. s. w. (Vergl. auch die S. 295 mitgeteilte Diskussion über die Zahl der Methylenchloride.)

5. Aus der mehr oder weniger grossen Leichtigkeit, mit welcher ein Abspaltungsprodukt von der Verbindung gebildet wird, kann man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, ob die Komponenten des Abspaltungsproduktes im Moleküle der Verbindung einander nahe benachbart sind oder nicht. So wird eine Substanz unter sonst gleichen Umständen umso leichter ein Anhydrid bilden, je näher die abgespaltene Hydroxylgruppe und der abgespaltene Wasserstoff im Molekül aneinander gelagert sind. Wir werden weiter unten sehen, wie wichtige Dienste dies Prinzip der intramolekularen Reaktion gerade der Stereochemie geleistet hat.

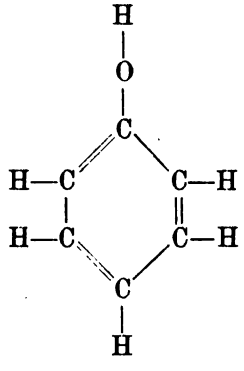
6. Bisweilen findet im Molekülverbande eine gegenseitige Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit gewisser Elemente oder Radikale statt, welche im allgemeinen umso deutlicher hervortritt, je näher die aufeinander wirkenden Atome sich befinden; umgekehrt kann man dann wieder aus der Reaktionsfähigkeit einzelner in einer Verbindung unbekannter Konstitution enthaltener Elemente oder Radikale einen Schluss auf ihren gegenseitigen Abstand ziehen und so Anhaltspunkte für die Aufstellung ihrer Strukturformel gewinnen. So ist von Ostwald[1]) der eminente Einfluss, welchen verschiedene Elemente oder Radikale je nach ihrer Stellung im Molekülkomplexe auf die Reaktionsfähigkeit des aziden Wasserstoffatoms organischer Säuren ausüben, systematisch untersucht und mit Erfolg verwendet worden. Sehr wichtig dürften derartige Methoden für die Auffassung der räumlichen Anordnung der Atome werden, umsomehr, als sich die Reaktionsfähigkeit vieler Radikale quantitativ bestimmen lässt.

7. Alle isomeren Verbindungen unterscheiden sich mehr oder weniger in ihren Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Lichtbrechung u. s. w.; die Konstitution ist also neben der Zusammensetzung der Stoffe ein für ihr physikalisches Verhalten massgebender Faktor. Wenn man nun durch Untersuchung einer grossen Anzahl Verbindungen von bekannter Struktur Beziehungen zwischen einer physikalischen Eigenschaft der Verbindungen und ihrer Konstitution aufgefunden hat, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit häufig umgekehrt aus den physikalischen Eigenschaften einer unbekannten Verbindung auf ihre Konstitution einen Rückschluss machen. Meistens sind derartige Beziehungen (wie z. B. die zwischen Konstitution und Lichtbrechung) vorwiegend empirischer Natur, und die Sicherheit, mit welcher man sich ihrer im gegebenen Falle bedienen kann,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **3.** 170. 241. 369 (1889).

wächst dann einfach mit der Zahl der zutreffenden Fälle; bisweilen aber (wie es z. B. mit der Beziehung zwischen Konstitution und optischer Aktivität der Fall ist) stützen sie sich auf eine tiefere Erkenntnis ihres Wesens und können dann mit sehr grosser Zuversicht verwertet werden. Das auf diesem Gebiete bisher Entdeckte findet man im Kap. V dieses Buches zusammengestellt.

Benzoltheorie. Nach den soeben beschriebenen Methoden ist es gelungen, die Konstitution einer fast täglich wachsenden Zahl von Kohlenstoffverbindungen mit grosser Sicherheit zu ermitteln. Die so erhaltenen Konstitutionsformeln besitzen auch für denjenigen, der sich etwa gänzlich ausserhalb aller molekular-theoretischen Spekulationen stellen wollte, eine grosse Bedeutung, weil sie gewissermassen in gedrängtester Form das Fazit aus vielen und mannigfaltigen Erfahrungstatsachen ziehen, und der Kundige, der ihre Sprache versteht, erfährt von ihnen vielerlei über die Natur der Verbindung, welche durch die Formel dargestellt wird. Betrachtet man z. B. die Konstitutionsformel des Phenols, wie sie nach Kekulés Theorie folgt,



so erkennt man auf den ersten Blick, dass ein Wasserstoffatom ganz anders wie die übrigen reagieren wird, indem es sich verhältnismässig leicht gegen positive Radikale austauscht, dass sich bei Substitution eines der übrigen Wasserstoffatome durch ein einwertiges Element oder Radikal, je nach der Stelle, wo es eintritt, drei Isomere zu bilden vermögen, dass Lösung der Ringbindung eine durchgreifende Veränderung des molekularen Baues bedeutet u. s. w.

Die drei Isomere, die durch Ersatz eines direkt an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs im Phenol (und analogen Verbindungen) gebildet werden können, werden bekanntlich als Ortho-, Meta- und Paraverbindungen unterschieden; streng genommen sollte aber die Zahl der Isomeriefälle noch grösser sein und es sollte z. B. einen Unterschied machen, welches der beiden, der Hydroxylgruppe des Phenols benachbarten Wasserstoffatome substituiert wird. Der Umstand, dass dieser Isomeriefall bisher nicht realisiert werden konnte, hat mannigfache Erklärungen veranlasst und zur Aufstellung mehrerer von der Kekulé-

schen Auffassung abweichender Benzolformeln geführt[1]). In neuester Zeit hat sich daraus eine veränderte Anschauung des Wesens der Doppelbindung überhaupt entwickelt. auf die hier kurz eingegangen sei.

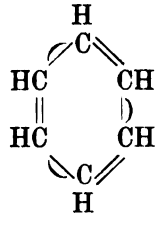
Schon oft war früher bemerkt worden, dass der Ausdruck „doppelte Bindung" wie auch das Symbol dafür C = C dem tatsächlichen Verhalten wenig entsprechen und namentlich den charakteristischsten Eigentümlichkeiten der doppelten Bindung, ihrer Unbeständigkeit und Additionsfähigkeit, durchaus nicht Rechnung tragen. Eine Weiterbildung der Anschauungen über die doppelte Bindung, welche zwar ein neues hypothetisches Element hinzubringt, aber geeignet ist, eine grosse Anzahl beobachteter Tatsachen zusammenzufassen, hat J. Thiele[2]) unternommen. Er denkt sich, dass beim Entstehen einer Doppelbindung nur eine teilweise Sättigung der beiden Valenzen eintritt. Den wichtigsten Stützpunkt für seine Anschauungen findet Thiele in dem Verhalten der sogenannten konjugierten Doppelbindungen. Wenn nämlich der Atomkomplex C = CH — CH = C, ein Molekül Wasserstoff oder Brom addiert, so wird nicht die eine Doppelbindung gelöst etwa unter Entstehung der Gruppe CBr — CHBr — CH = C, sondern beide verschwinden und an ihrer Stelle tritt in der Mitte eine Doppelbindung auf; es entsteht also CBr — CH = CH — CBr.

Nach den bisherigen Anschauungen ist das nicht zu verstehen. Thiele nimmt nun an, dass beim Entstehen einer Doppelbindung die Affinität nicht vollständig verbraucht wird, sondern an jedem Atom noch ein „Affinitätsrest" oder eine „Partialvalenz" übrig bleibt. Die beiden benachbarten Partialvalenzen sättigen sich gegenseitig, während die äusseren ungesättigt bleiben und daher additionsfähig sind; es lässt sich dafür folgendes Symbol schreiben:

$$C = CH \backsim CH = C.$$

Der Addend lagert sich an die Kohlenstoffatome mit freien Partialvalenzen an, und so ist die Entstehung des Produktes BrC — CH = CH — CBr zu verstehen. In ähnlicher Weise erklären sich andere Additionserscheinungen, wie sie bei den Aldehyden, dem Chinon, dem Benzil u. s. w. beobachtet sind.

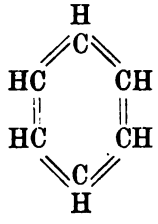
Eine besonders schöne Anwendung finden diese Anschauungen auf das Benzolproblem. Die nach der Thieleschen Auffassung modifizierte Kekulésche Formel würde durch das Symbol:



[1]) Vgl. darüber besonders die kritische Studie von M. Marckwald, Benzoltheorie, Stuttgart 1897, bei F. Enke.

[2]) Lieb. Ann. 306. 87 (1899).

oder auch, wenn man alle Bindungen als gleichwertig ansieht, durch folgendes:



darzustellen sein.

Da das Benzol nach dieser Formel sechs inaktive Bindungen enthält, so ist es eine gesättigte Verbindung, was dem chemischen Verhalten gut entspricht.

Durch die vollkommene Symmetrie der Thieleschen Formel verschwindet also auch das oben dargelegte Bedenken gegen die Kekulésche Formel.

Gültigkeitsbereich der Strukturformeln. Die Erfahrung hat gelehrt, dass zur völligen Beschreibung der darstellbaren Verbindungen die Konstitutionsformeln nicht durchgängig ausreichend sind. Auf der einen Seite zeigte sich nämlich, dass nicht in allen Fällen die von den Konstitutionsformeln vorausgesehenen Verbindungen darstellbar sind; so sind zwar die beiden Isomere

$$\underset{\text{Nitril}}{N{\equiv}C{-}CH_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Isonitril}}{C{\equiv}N{-}CH_3}$$

bekannt, aber man kennt nur eine Blausäure, obwohl analog deren zwei

$$N{\equiv}C{-}H \quad \text{und} \quad C{\equiv}N{-}H$$

vorhanden sein sollten. Hier erweisen sich also die Konstitutionsformeln zu weit, indem weniger Verbindungen darstellbar, als nach ihnen zu erwarten sind. Bedenken gegen ihre Richtigkeit können hieraus jedoch nicht abgeleitet werden, denn es wäre ja sehr wohl möglich, dass die vermuteten Isomere auch wirklich existieren, und dass man nur den richtigen Weg zu ihrer Darstellung und die Bedingungen ihrer Existenz noch nicht gefunden hat; in vielen Fällen liegt ferner die Annahme nahe, dass (wie auch z. B. in der Blausäure) die beiden Arten von Molekülen vorhanden sind, dass dieselben aber so leicht und so schnell ineinander übergehen, dass die Verbindung im Sinne beider Strukturformeln zu reagieren vermag (Näheres darüber im dritten Buch, Kap. Chemische Kinetik unter Tautomerie).

Anders lag die Sache, als man auf Fälle stiess, in denen mehr Isomere vorhanden waren, als die Theorie forderte und zuliess. Der klassische Fall war die Milchsäure, bei deren Untersuchung Wislicenus[1]) zu dem Resultate kam, dass es mehrere unzweifelhaft einer und derselben Formel

[1]) Lieb. Ann. **156.** 3, **157.** 302 (1871).

$CH_3CH(OH)COOH$

entsprechende Milchsäuren von sicherlich verschiedenen Eigenschaften gäbe. Durch diese Beobachtung in erster Linie angeregt, legte sich van't Hoff[1]) (1877) die Frage vor, welcher Abänderung oder Erweiterung die Strukturchemie bedarf, um auf alle beobachteten Verbindungen anwendbar zu sein. Der Gedankengang, durch den van't Hoff zum Schöpfer der Stereochemie wurde, soll in seinen wesentlichsten Grundzügen im folgenden Abschnitt angedeutet werden. Zu gleicher Zeit entwickelte Le Bel ähnliche Anschauungen.

Stereochemie des Kohlenstoffs. Die wichtigste Grundannahme, auf der alle folgenden Betrachtungen fussen, besteht darin, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffes in jeder Hinsicht gleichwertig sind. Die Richtigkeit dieser Annahme stützt sich zunächst auf das negative Ergebnis, dass nicht entfernt so viele Isomere bekannt sind, als vorhanden sein müssten, wenn eine oder mehrere Valenzen des Kohlenstoffes verschieden wären. Man kennt z. B. nur ein Methylchlorid, und es müsste deren notwendig mehrere geben, wenn die Bindung des Chloratoms je nach seinem Orte eine verschiedene sein könnte.

Die Frage nach der Zahl der Monosubstitutionsprodukte ist von L. Henry[2]) systematisch in Angriff genommen; wegen der ausserordentlichen Wichtigkeit, die ihr für die Grundlage der Stereochemie zukommt, sei der Weg, den dieser Forscher einschlug, kurz angedeutet. Angenommen, die vier Valenzen des Kohlenstoffes wären verschieden, so dass wir die Formel des Methans $CH_IH_{II}H_{III}H_{IV}$ schreiben müssten, worin die römischen Indizes an den H-Atomen andeuten, dass sie in verschiedener Weise vom Kohlenstoff gebunden sind, so müsste es auch vier Monosubstitutionsprodukte geben, je nach dem Wasserstoffatom, welches substituiert ist. Man lasse nun das einwertige Radikal A einwirken, und es möge etwa die Stelle von H_I einnehmen, so dass die Verbindung entsteht $CAH_{II}H_{III}H_{IV}$. Wir ersetzen nun das Radikal A durch ein zweites ebenfalls einwertiges B, d. h. wir stellen die Verbindung $CBH_{II}H_{III}H_{IV}$ dar und führen in diese Verbindung wiederum das Radikal A ein, das nun die Stelle eines anderen Wasserstoffatoms, etwa H_{II}, einnehmen muss, wodurch wir die Verbindung $CBAH_{III}H_{IV}$ erhalten. Schliesslich wird das Radikal B wieder durch Wasserstoff ersetzt, so dass $CH_IAH_{III}H_{IV}$ entsteht. Ist die Valenz I und II verschieden, so müssen es auch die Eigenschaften von $CAH_{II}H_{III}H_{IV}$ und $CHAH_{III}H_{IV}$ sein, und in derselben Weise fortfahrend, kann man auch die anderen Valenzen des Kohlenstoffs untersuchen. Henry hat sukzessive auf diesem Wege alle vier Nitromethane dargestellt, gelangte jedoch stets zum gleichen Körper.

---

[1]) Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam 1877. Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl. Braunschweig 1894. Vgl. ferner A. Hantzsch, Grundriss der Stereochemie. Breslau 1893.

[2]) Bull. Acad. Belg. (3) **12.** Nr. 12 (1886), **15.** 333 (1888).

Legt man sich also die Frage vor, nach welchen Richtungen sich die Valenzen des Kohlenstoffs ausbreiten, so folgt aus der Gleichwertigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffs zunächst, dass sie symmetrisch im Raum verteilt sein müssen; eine derartige Verteilung ist aber nur in zweierlei Weise denkbar: es müssen die vier Valenzen entweder in einer Ebene liegen, und zwar je unter einem Winkel von 90°, oder sie müssen symmetrisch im Raum verteilt sein, wie die vier Ecken eines gleichseitigen Tetraeders.

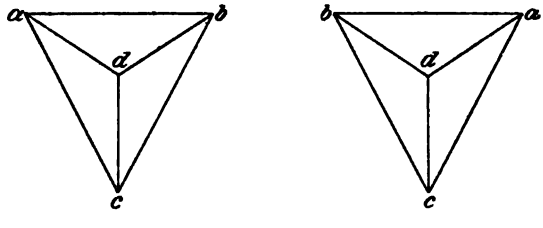
Zwischen beiden Auffassungen haben wiederum Isomeriefragen zu entscheiden: ersetzt man zwei Wasserstoffatome des Methans durch zwei Chloratome, so würde man im ersteren Falle zu folgenden beiden isomeren Methylenchloriden gelangen können

welche also dadurch unterschieden sind, dass im einen die beiden gleichartigen Atome einander gegenüber, im anderen nebeneinander gelagert sind. Sind hingegen die vier Kohlenstoffvalenzen tetraedrisch angeordnet, so müssen die beiden Cl-Atome, wie man sie sich auch in das Molekül eingeführt denkt, immer benachbart liegen, und man gelangt nur zu einem Methylenchlorid. In der Tat ist nun aber nur ein einziges Methylenchlorid bekannt. Aehnlich liegt die Sache, wenn zwei Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Radikale oder wenn drei Wasserstoffatome durch zwei gleiche und ein drittes verschiedenes Radikal ersetzt sind; in allen diesen Fällen bietet sich, um der Annahme noch nicht beobachteter und sehr unwahrscheinlicher Isomerien zu entgehen, nur die Auffassung der tetraedrischen Anordnung der Valenzen im Raume dar.

Optische Isomerie. Im Sinne dieser Auffassung findet man als einzig mögliche Isomerie von Substitutionsprodukten des Methans den Fall, dass drei Wasserstoffatome durch drei verschiedene Radikale ersetzt, oder dass, allgemeiner ausgedrückt, die vier Kohlenstoffvalenzen durch vier verschiedene Radikale gesättigt sind.

Bezeichnen wir die verschiedenen Elemente oder Radikale, welche die Valenzen eines Kohlenstoffatoms sättigen sollen, mit *a*, *b*, *c*, *d*, so gelangen wir zu den beiden in Fig. 24 dargestellten Formelschemata,

Fig. 24.



welche bei aller Aehnlichkeit doch zwei verschiedenen Verbindungen entsprechen müssen, weil sie sich nicht zur Deckung bringen lassen; ihr Unterschied ist vergleichbar mit demjenigen zwischen rechter und linker Hand oder zwischen Bild und Spiegelbild.

Der blosse Anblick der Zeichnung lässt sofort erkennen, dass diesen beiden Isomeren eine Verschiedenheit der meisten ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht zukommen kann. Die Atomabstände sind in beiden Fällen gleich gross, in beiden Fällen ist z. B. der Abstand zwischen *a* und *b* der gleiche. Der Unterschied besteht allein darin, dass, wenn wir eine beliebige Ecke der beiden Tetraeder herausgreifen, z. B. diejenige, an welcher das Radikal *d* angelagert ist, wir bei dem links stehenden, um den Weg *a b c* zurückzulegen, im Sinne des Uhrzeigers, bei dem rechts stehenden aber im entgegengesetzten um die von *d* ausgehende Ecke des Tetraeders herumwandern müssen. Da die beiden oben gezeichneten Formen keine Symmetrieebene besitzen, so bezeichnet man ein Kohlenstoffatom, dessen Valenzen durch vier verschiedene Radikale gesättigt sind, als ein „asymmetrisches".

Es waren Le Bel und van't Hoff[1]), die unabhängig und gleichzeitig 1874 die Ansicht aussprachen, dass die rechts und links optisch aktiven Verbindungen diesem Isomeriefalle entsprechen. In der Tat sind die gewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Isomere genau die gleichen, und lediglich ihre Fähigkeit, die Polarisationsebene des Lichtes gleich stark, aber nach entgegengesetzter Seite zu drehen, deutet darauf hin, dass diesen Stoffen eine Verschiedenheit ihres molekularen Baues zukommt. Man bezeichnet daher diese Isomerie als „optische"; bei Besprechung der optischen Drehung im folgenden Kapitel werden wir hierauf näher eingehen.

Im kristallisierten Zustande offenbart sich diese Isomerie häufig dadurch, dass die beiden Substanzen in den beiden enantiomorphen (in sich gewendeten) Formen kristallisieren.

Die beiden Fig. 24 gezeichneten Isomere besitzen offenbar gleiche Konstitution, weil die Art der Bindungen bei beiden in jeder Hinsicht die gleiche ist; sie sind unterschieden nur durch die räumliche Anordnung der einzelnen Gruppen des Moleküls, oder sie besitzen, wie man sagt, verschiedene „Konfiguration".

Geometrische Isomerie. Einen zweiten merkwürdigen und für die gewöhnlichen Strukturformeln unerklärlichen Isomeriefall trifft man bei der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome an. Auch hier waren es wiederum in erster Linie die Experimentaluntersuchungen von Wislicenus[2]), welche die Existenz einer derartigen Isomerie nachwiesen, während van't Hoff wiederum das Verdienst ihrer theoretischen Deutung gebührt. Wenn zwei Kohlenstoffvalenzen sich gegen-

[1]) Vgl. darüber die S. 294 erwähnte Litteratur.
[2]) Abh. d. kgl. sächs. Akad. 1887.

seitig sättigen, wenn nach der Sprache der Stereochemie zwei Eckpunkte eines Tetraeders sich an zwei Eckpunkte eines anderen anlagern, so liegen die vier freien Eckpunkte in einer Ebene; wenn ferner die vier freien Valenzen durch vier Radikale $R_1R_2R_3R_4$ gesättigt werden, so dass ein Kohlenstoffatom die beiden ersten, das zweite die beiden letzten Radikale bindet, so erhält man die Verbindung

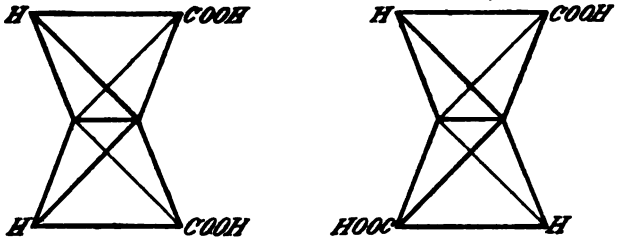
$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}.$$

Die Anschauung van't Hoffs lässt aber zwei derartige Verbindungen voraussehen, bei deren einer R_1 und R_3, bei deren anderer R_1 und R_4 auf derselben Seite des Doppeltetraeders sich befinden. Der gleiche Isomeriefall ist auch dann zu erwarten, wenn die beiden Kohlenstoffatome die beiden gleichen Radikale an sich ketten, wenn man also die Verbindung

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$$

vor sich hat. Nachstehende, den letzteren Fall betreffende Zeichnung veranschaulicht die Isomerie von Fumar- und Maleïnsäure.

Fig. 25.



Maleïnsäure Fumarsäure

Man pflegt diese Isomerie übrigens durch folgende bequeme Schreibweise auszudrücken:

$$\begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ HOOC-C-H \end{matrix}$$

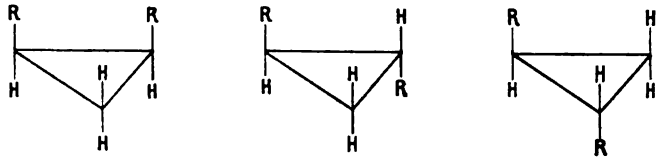
Maleïnsäure Fumarsäure

wobei man diesen Konstitutionsformeln räumliche Bedeutung zuschreibt.

Optische Aktivität ist bei diesen Isomeren nicht zu erwarten, schon aus dem Grunde nicht, weil die vier Radikale, welche die vier Valenzen des Kohlenstoffdoppeltetraeders sättigen, in einer Ebene liegen; da ferner die wechselseitigen Atomabstände bei den Fig. 25 gezeichneten Gebilden nicht die gleichen sind, so verhalten sich die beiden Isomere nach Reaktionsfähigkeit, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w. verschieden. Was die Frage anlangt, welche Gruppen im jeweiligen Falle benachbart liegen, warum also in Fig. 25 das eine Gebilde der einen, das andere der anderen Säure entspricht, sei hier

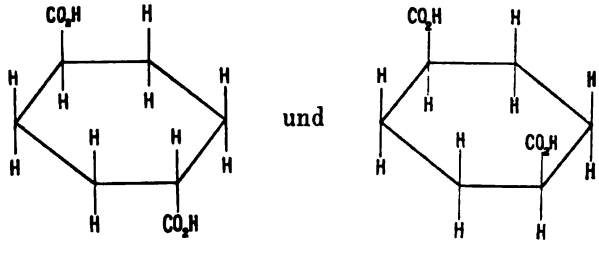
nur kurz erwähnt, dass sie u. a. nach dem Prinzip der intramolekularen Reaktion (S. 290) sich beantworten liess.

Bei der dreifachen oder sogenannten „Acetylenbildung" sieht die Theorie weder einen neuen Isomeriefall vorher, noch hat ihn die Erfahrung erbracht; wohl aber müssen analog wie beim Dimethylen (Aethylen), so auch bei den Polymethylenen Fälle geometrischer Isomerie auftreten. Betrachten wir etwa den einfachsten Kohlenstoffring, das Trimethylen $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup\diagdown \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$, und stellen uns die räumliche Anordnung desselben vor, so sehen wir sofort, dass hier beim Eintritt von zwei Substituenten an verschiedenen Kohlenstoffatomen geometrische Isomerie möglich sein muss, je nachdem die beiden in der „Cisstellung" auf der gleichen Seite der Ebene des Ringes oder in der „Transstellung" auf zwei verschiedenen Seiten eintreten. In letzterem Falle sind aber auch wieder zwei Isomere möglich, die nicht deckbare Spiegelbilder sind, so dass wir im ganzen zu drei Isomeren kommen, die durch folgende Modelle veranschaulicht werden können.



In der Tat hat man z. B. zwei verschiedene Trimethylendikarbonsäuren [1]), deren eine wahrscheinlich in entgegengesetzt optisch aktive Komponenten spaltbar ist, erhalten.

Bei den Derivaten mehrgliedriger Ringe sind ebenfalls Fälle von geometrischer Isomerie bekannt; besonders reichhaltiges und die Theorie bestätigendes Material liefern die Untersuchungen v. Baeyers [2]) über die hydrierten Phthalsäuren. Während bei den einfach substituierten Derivaten des Hexamethylens kein Fall von Isomerie bekannt ist, kennen wir zwei Hexahydroterephthalsäuren, entsprechend den Formeln:



Die erste ist ein Analogon zur Fumar-, die zweite zur Maleïnsäure.

[1]) Buchner, Ber. deutsch. chem. Ges. **23.** 702 (1890).
[2]) Lieb. Ann. **245.** 103 (1888), **251.** 258 (1889), **258.** 1, 145 (1890).

Stereochemie des Stickstoffs. Neben der Stereochemie des Kohlenstoffs beginnt sich in neuerer Zeit eine Stereochemie des Stickstoffs auszubilden, die bereits sehr beachtenswerte Erfolge aufzuweisen hat. Nach den bisherigen Erfahrungen entsprechen den beiden Gruppen stereoisomerer Kohlenstoffverbindungen völlig zwei Gruppen stereoisomerer Stickstoffverbindungen. Einerseits hat nämlich Le Bel[1]) eine Verbindung dargestellt, in der anstatt des asymmetrischen Kohlenstoffatoms die Gruppe NX, wenn X ein einwertiges Radikal bedeutet, sich befindet; die vier freien Valenzen dieses Radikals sind durch vier verschiedene Radikale gesättigt. Die von Le Bel dargestellte Verbindung war das Iso-Butylpropyläthylmethylammoniumchlorid

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_4H_9—NCl—C_2H_5, \\ | \\ C_3H_7 \end{array}$$

das durch Pilzvegetationen in optisch aktiver Form erhalten wurde; die Aktivität blieb bestehen, als das Chlor durch das Essigsäureradikal ersetzt wurde. Die obige Verbindung scheint also vollkommen der optischen Isomerie des Kohlenstoffs zu entsprechen.

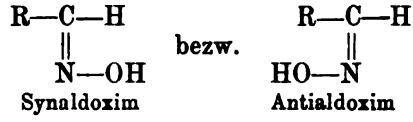
Anderseits sind von Hantzsch und Werner[2]) bereits vor Le Bel geometrisch isomere Stickstoffverbindungen dargestellt und als solche angesprochen worden, die aus den geometrischen Isomeren des Kohlenstoffs entstanden gedacht werden können, wenn man die Gruppe CR durch dreiwertigen Stickstoff ersetzt. Da letzteres erfahrungsgemäss häufig möglich ist, so liegt die Annahme nahe, dass die drei Stickstoffvalenzen nicht in einer Ebene liegen, sondern (wenigstens annähernd) die gleiche Richtung haben, wie die drei freien Valenzen der Gruppe CR. Hieraus folgt dann aber, dass, wenn zwei Stickstoffvalenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, ein dem S. 297 beschriebenen völlig entsprechender Fall von geometrischer Isomerie auftreten muss, den wir durch die räumlich gedachten Formeln

$$\begin{array}{l} R_1—C—R_2 \\ \quad\| \\ R_3—N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} R_1—C—R_2 \\ \quad\| \\ \quad N—R_3 \end{array}$$

zum Ausdruck bringen können. Besonders unter den asymmetrischen Oximen, d. h. Verbindungen, bei denen die Rolle des Radikals R_3 die Hydroxylgruppe spielt, sind zahlreiche Beispiele dieses interessanten Isomeriefalls aufgefunden worden. Welcher der beiden obigen Konfigurationen jedes der beiden Isomere entspricht, lässt sich auf Grund des Prinzips der intramolekularen Reaktion (S. 290) räumlich benachbarter Gruppen bestimmen; wenn z. B. von den zwei stereoisomeren, aus Aldehyden und Hydroxylamin gebildeten Aldoximen

[1]) Compt. rend. **112.** 724 (1891), **129.** 548 (1899).
[2]) Vgl. darüber die S. 294 erwähnte Literatur.

$\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}OH$ die einen sehr leicht, die anderen dagegen nur schwierig in Nitrile R—C≡N und Wasser zerfallen, so liegt die Annahme nahe, dass in den ersteren die als Wasser austretenden Gruppen H und OH einander räumlich benachbart, in den letzteren voneinander entfernt sind, und dass den ersteren, beziehungsweise letzteren die Formel



Synaldoxim Antialdoxim

zukommt.

Der Fall der drei isomeren Benzildioxime ist analogerweise durch die Formeln

zu deuten.

V. Kapitel.

Physikalische Eigenschaften und molekularer Bau.

Allgemeines. Nach der im vorangehenden Kapitel dargelegten Auffassung der Strukturtheorie sind drei Umstände massgebend für die Eigenschaften einer Verbindung: 1. chemische Zusammensetzung, 2. Konstitution, d. h. Art der Verkettung der Atome, 3. Konfiguration, d. h. räumliche Anordnung der Atome. Eine Aenderung eines dieser Faktoren bedingt notwendig eine mehr oder minder weitgehende Aenderung der Eigenschaften der Verbindung.

Diese Erkenntnis legt die Aufgabe nahe, die Beziehungen zu ergründen, welche zwischen dem Bau des Moleküls (worunter wir den Inbegriff jener drei Faktoren verstehen wollen) und dem physikalischen und chemischen Verhalten der Substanz bestehen; die vollständige Lösung dieser Aufgabe würde uns in den Stand setzen, aus der Strukturformel heraus das Verhalten einer Substanz nach jeder Hinsicht anzugeben, die Existenzbedingungen und Eigenschaften noch nicht dargestellter Verbindungen vorherzusagen, und daher die Erreichung eines Zieles bedeuten, dem sich zu nähern einen Hauptzweck aller chemischen Forschung bildet.

Gegenwärtig ist die Strukturchemie wenigstens der organischen Verbindungen bereits so weit gediehen, dass die Strukturformel einer Substanz mancherlei Anhaltspunkte für die Beurteilung ihrer Reaktionsfähigkeit bietet, worauf bereits wiederholt im vorstehenden Kapitel hingedeutet wurde; allein es fehlt doch an scharfen und in präziser Fassung angebbaren Gesetzen, so dass viele Schlüsse, die man hier zieht, eingestandenermassen mehr Sache eines gewissen „chemischen

Instinkts", als notwendige Folgerungen eines klar erkannten Naturgesetzes sind. Ohne jenen „chemischen Tastsinn", dessen glückliche Besitzer sich zweifellos der Gabe einer ungewöhnlichen und durch reiche Erfahrung geschärften naturwissenschaftlichen Intuition zu erfreuen haben, zu unterschätzen, kann man doch behaupten, dass er vielleicht durch Besseres ersetzt werden könnte, wenn es gelänge, die Erfahrungen, durch die er gross gezogen wird, in die Sprache naturwissenschaftlicher Gesetze oder wenigstens Regelmässigkeiten zu übertragen.

Bei diesem Stande der Sache können wir in der „Verwandtschaftslehre" nur gelegentlich uns mit der Frage nach den Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit und Struktur einer Verbindung beschäftigen; im vorliegenden Kapitel soll nur die andere Seite jener Frage, die entschieden weiter gediehen ist, nämlich die nach den mehr oder weniger sichergestellten Regelmässigkeiten zur Sprache kommen, welche man bisher für die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von dem Bau des Moleküls einer Substanz aufgefunden hat. Naturgemäss wird es sich dabei fast ausschliesslich um Kohlenstoffverbindungen handeln, bei denen allein ja bisher gut begründete Vorstellungen über die Anordnung der Atome im Molekül entwickelt worden sind; was die Salzlösungen anlangt, so sei schon hier bemerkt, dass dieselben eine in mancher Hinsicht exzeptionelle Stellung einnehmen, und dass daher der Besprechung ihres physikalischen Verhaltens ein besonderes Kapitel zu widmen sein wird.

Gleichzeitig werden in diesem Kapitel die wichtigsten physikalischen Methoden zur Sprache kommen, die der Chemiker bei seinen Untersuchungen teils schon gegenwärtig anwendet, teils in Zukunft wohl noch in viel ausgedehnterem Maasse ausnützen wird.

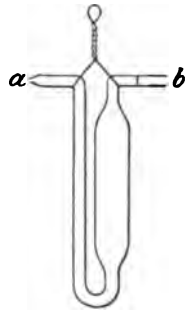
Spezifisches Volum und Molekularvolum. Unter spezifischem Volum eines Stoffes versteht man das von einem Gramm eingenommene Volum, ausgedrückt in Kubikzentimetern; den reziproken Wert des spezifischen Volums, also das Gewicht der Volumeinheit, nennt man die spezifische Dichte. Aus Gründen rein algebraischer Natur ist es viel vorteilhafter, bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung der Stoffe vom spezifischen Volum auszugehen.

Ueber das spezifische Volum der Gase, seine experimentelle Bestimmung und seine Beziehung zum Molekularzustande der Stoffe ist das Erforderliche bereits im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen (S. 249) gesagt worden; es ergab sich das einfache Resultat, dass die Molekularvolumina der verschiedensten Gase unter gleichen äusseren Bedingungen gleich gross sind. Hier wird es sich also nur um dasjenige der im flüssigen und festen Aggregatzustande befindlichen Stoffe handeln.

Das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten kann man leicht und genau entweder in der Weise bestimmen, dass man den Auftrieb misst,

welchen ein fester Körper von bekanntem Volum beim Eintauchen erfährt (Aräometer, Mohrsche Wage), oder dass man in einem Gefässe (Pyknometer) ein bekanntes Volum der Flüssigkeit wägt. Von den vielen Formen, die man dem Pyknometer gegeben hat, ist die beistehend abgezeichnete, von Sprengel angegebene und von Ostwald modifizierte eine der einfachsten und zweckmässigsten. Sie besteht aus einer umgebogenen Pipette, deren eine Oeffnung a kapillar ausgezogen ist, während die andere b an einer etwas verengten Stelle eine Marke enthält (Fig. 26). Man füllt dies Pyknometer durch Eintauchen von a in die betreffende Flüssigkeit und Saugen bei b mittels eines Gummischlauches, hängt es sodann in ein Bad von der Temperatur, bei welcher die Dichte bestimmt werden soll, und stellt nach Ausgleich derselben den Flüssigkeitsmeniskus auf die Marke ein, indem man bei a entweder durch ein Röllchen Filtrierpapier die überschüssige Flüssigkeit abtupft oder durch einen an einem Glasstabe hängenden Tropfen, der durch kapillare Kräfte eingesogen wird, Flüssigkeit nach Bedarf nachfüllt. Sind p, p_1 und p_2 die Gewichte des leeren, mit einer Flüssigkeit von bekannter Dichte s (Wasser) und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Pyknometers, Δ der Auftrieb der atmosphärischen Luft, der sich sehr annähernd gleich $(p_2 - p_1)$ 0,0012 g ergibt, so ist das gesuchte spezifische Gewicht

Fig. 26.



$$S = s \frac{p_2 - p - \Delta}{p_1 - p - \Delta}.$$

In neuester Zeit ist das aräometrische (Auftriebs-)Verfahren von F. Kohlrausch und Hallwachs[1]) so weit vervollkommnet worden, dass sich Aenderungen des spezifischen Gewichtes wässeriger Lösungen von 1 Millionstel noch sicher konstatieren liessen, ein für die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen bemerkenswertes Resultat. Als Aufhängefaden diente glatter Kokon, als Schwimmkörper ein Glasballon von 133 g Gewicht und 129 ccm Inhalt.

Während also die exakte Bestimmung der Dichte einer Flüssigkeit keine Schwierigkeit bietet, lassen die üblichen Methoden zur Ermittelung des spezifischen Gewichtes fester Körper, welche auf der Messung ihres Auftriebs in einer Flüssigkeit von bekannter Dichte, auf ihrer Wägung im Flüssigkeitspyknometer, auf der Anwendung der Gasgesetze (Volumenometer), auf dem freien Schwimmen in einem Flüssigkeitsgemisch, dessen Dichte bestimmt wird (Schwimmmethode), u. s. w. beruhen, bezüglich ihrer Genauigkeit besonders in dem Falle zu wünschen übrig, dass man nur kleine Stücke der zu untersuchenden Substanz zur Verfügung hat. Im letzteren häufig vorkommenden Falle vermag allein die Schwimmmethode zufriedenstellende Dienste zu

[1]) Wied. Ann. **53.** 14 (1894); vgl. ferner F. Kohlrausch, Wied. Ann. **56.** 185 (1895).

leisten; dieselbe bietet gleichzeitig den bei Untersuchung z. B. von Salzen nicht zu unterschätzenden Vorteil, dass man aus dem Umstande, ob das Kristallpulver gleichzeitig zum Schweben gebracht werden kann oder teilweise zu Boden sinkt, teilweise oben schwimmt, einen Schluss auf die Reinheit der betreffenden Substanz ziehen und nötigenfalls auf diesem Wege ihre Reinigung vornehmen kann[1]). Die Flüssigkeit, in welcher der zu untersuchende Stoff weder untersinkt noch aufsteigt, sondern gerade frei schwimmt, stellt man sich passend durch die Mischung von Methylenjodid (CH_2J_2), welches das spezifische Gewicht 3,3 besitzt, und einem leichteren Kohlenwasserstoff (Toluol, Xylol) her. Das spezifische Gewicht des festen Stoffes ist dann gleich dem nach einer geeigneten Methode zu bestimmenden des Flüssigkeitsgemisches.

Die Frage, wie das spezifische Volum von der Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen abhängt, ist mit Erfolg bis jetzt nur, ähnlich wie es mit vielen anderen Eigenschaften der Fall ist, bei den Kohlenstoffverbindungen in Angriff genommen. Wie Kopp (1855) nämlich nachgewiesen hat, kann man das Volum, welches eine g-Molekel einer flüssigen organischen Substanz beim Siedepunkt einnimmt, das Volum also, welches gleich dem Produkte aus Molekulargewicht und spezifischem Volum ist und daher passend „Molekularvolum" genannt wird, aus ihrer Zusammensetzung in folgender Weise berechnen. Es enthalte ein Molekül der betreffenden Verbindung m Atome Kohlenstoff, n_1 Atome „Karbonylsauerstoff", d. h. von mit seinen beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom, n_2 Atome von mit seinen beiden Valenzen an zwei Kohlenstoffatome oder Atome anderer Elemente gebundenem Sauerstoff, o Atome Wasserstoff, p Atome Chlor, q Atome Brom, r Atome Jod, s Atome Schwefel, so beträgt ihr Molekularvolum beim Siedepunkt

$$\text{M.V.} = 11{,}0\,m + 12{,}2\,n_1 + 7{,}8\,n_2 + 5{,}5\,o + 22{,}8\,p + 27{,}8\,q + 37{,}5\,r + 22{,}6\,s.$$

Die Formel gilt keineswegs strenge, vielmehr sind Abweichungen von einigen Prozenten nichts Seltenes; aber es ist immerhin im höchsten Grade beachtenswert, dass man mittels weniger empirischer Konstanten die Molekularvolumina und demgemäss durch Division dieser Grösse in das Molekulargewicht auch die spezifischen Gewichte der zahlreichen aus obigen Elementen kombinierbaren Verbindungen wenigstens annähernd berechnen kann.

So ergibt die Messung das Molekularvolum des Aceton beim Siedepunkt zu 77,5; aus seiner Formel $CO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ berechnet sich dasselbe zu

3 Kohlenstoff	33,0
1 Karbonylsauerstoff	12,2
6 Wasserstoff	33,0
Summa . .	78,2.

[1]) Retgers, Zeitschr. physik. Chem. 3. 289 (1889).

Anwesenheit doppelter Kohlenstoffbindungen im Molekül vergrössert das Molekularvolumen gesetzmässig[1]); wegen weiterer zahlreicher Versuche für die unzweifelhaft vorhandenen und häufig nicht unerheblichen Abweichungen vom einfach additiven Verhalten Regelmässigkeiten allgemeinerer Art aufzufinden und insbesondere jene Abweichungen in Beziehung zur Konstitution zu setzen, sei auf die ausführliche Zusammenstellung verwiesen, die Horstmann[2]) erbracht hat.

Das spezifische Gewicht des flüssigen Chlors und Broms beträgt beim Siedepunkt 1,56 und 2,96[3]); die Atomvolumina ergeben sich daraus zu 22,7 und 26,9, also nahe so gross, wie sie Kopp aus den organischen Verbindungen berechnet hat (22,8 und 27,8); es dürfte deshalb nicht zu gewagt sein, $\frac{1}{5,5} = 0,18$ als das spezifische Gewicht siedenden Wasserstoffs anzusehen.

Was die Frage anbelangt, inwiefern sich die von Kopp getroffene Wahl des Siedepunktes als der Vergleichstemperatur rechtfertigt, so geben darüber folgende Ueberlegungen Auskunft. Im Sinne der Theorie van der Waals' sollte das Molekularvolumen beim kritischen Punkte das $^3/_8$fache des aus den Gesetzen der idealen Gase zu berechnenden betragen; die Erfahrung bestätigt diesen Satz (S. 238) insofern, als das kritische Volumen wenigstens einen für viele Substanzen gleichen Bruchteil, nämlich $\frac{1}{3,8}$, ausmacht. Ferner geht aus der Gleichung S. 227

$$\varphi_0 = 3b$$

hervor, dass die Moleküle beim kritischen Punkte einen für alle Substanzen gleichen Bruchteil des kritischen Volumens ausfüllen; letzteres kann somit als ein Maass des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes angesehen werden. Nun beträgt das Volumen der Flüssigkeiten bei übereinstimmenden Zuständen einen gleichen Bruchteil des kritischen Volumens; es können somit die bei übereinstimmenden Zuständen, d. h. bei gleichen reduzierten Drucken und Temperaturen, gemessenen Molekularvolumina ebenfalls als ein Maass des von den Molekülen tatsächlich erfüllten Raumes angesehen werden und damit wird gleichzeitig als Vergleichstemperatur eine gleiche reduzierte, d. h. einen gleichen Bruchteil der kritischen Temperatur in absoluter Zählung betragende, nahe gelegt; auf Gleichheit des reduzierten Druckes ist, wie wir schon S. 231 sahen, weniger Wert zu legen, weil das Volumen einer Flüssigkeit sich nur äusserst wenig ändert, wenn wir es anstatt beim Atmosphärendruck etwa bei $^1/_2$ oder 2 Atmosphären Druck bestimmen würden (um grössere Aenderungen handelt es sich hier nicht).

---

[1]) Horstmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**. 766 (1887).

[2]) Raumerfüllung fester und flüssiger Körper in Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. Braunschweig 1893.

[3]) Dammers Handbuch der anorg. Chem. I S. 474 u. 520 (1892).

Nun beträgt aber, worauf Guldberg[1]) aufmerksam machte, die Siedetemperatur in absoluter Zählung für die verschiedensten Substanzen nahe $^2/_3$ der kritischen Temperatur, d. h. die Siedetemperatur unter Atmosphärendruck ist für die verschiedensten Substanzen eine gleiche reduzierte Temperatur. Ist die Gleichheit auch nicht vollständig erfüllt, so kommt dies aus dem Grunde nicht allzusehr in Betracht, weil das Volumen einer Flüssigkeit durch Aenderungen von 5—10° (um solche Grössen handelt es sich ungefähr) doch immerhin relativ unbedeutend sich ändert. Wir erhalten so das Resultat, dass nicht nur die Wahl des Siedepunktes als Vergleichstemperatur eine zweckmässige war, sondern dass das so bestimmte Molekularvolumen ein für die verschiedensten Substanzen nahezu gleiches Vielfaches des von den Molekülen eingenommenen Raumes beträgt. Indem wir also das Koppsche Molekularvolumen als ein Maass des von den Molekülen tatsächlich erfüllten Raumes ansehen müssen, schliessen wir, dass das Volumen eines Moleküls sich additiv berechnen lässt aus den Volumina der Atome. Dies Resultat werden wir auf ganz anderen Wegen weiterhin noch bestätigen können.

Dichte fester Körper. Die Volumverhältnisse fester Verbindungen sind noch wenig untersucht; in einzelnen Fällen, bei analog konstituierten Salzen nämlich, ist das Molekularvolum offenbar additiv, wie folgende Tabelle zeigt:

I	Diff.	II.	Diff.	Diff. I—II
KCl = 37,4	6,9	NaCl = 27,1	6,7	10,3
KBr = 44,3	9,7	NaBr = 33,8	9,7	10,5
KJ = 54,0		NaJ = 43,5		10,5

Sowohl die Differenzen zwischen den entsprechenden Kalium- und Natriumsalzen, wie zwischen den entsprechenden Bromiden und Chloriden, Jodiden und Bromiden sind konstant, die notwendige und hinreichende Bedingung, um durch Wahl geeigneter Konstanten der Atomvolumina das Molekularvolum mittels Summation jener berechnen zu können. Schröder, der sich durch die Untersuchung dieser Verhältnisse sehr verdient gemacht hat, hat ferner (1877) im Einklang mit obigem konstatiert, dass in der homologen Reihe der fettsauren Silbersalze das Molekularvolum für jede CH_2-Gruppe um einen ziemlich konstanten Betrag (15,3) wächst.

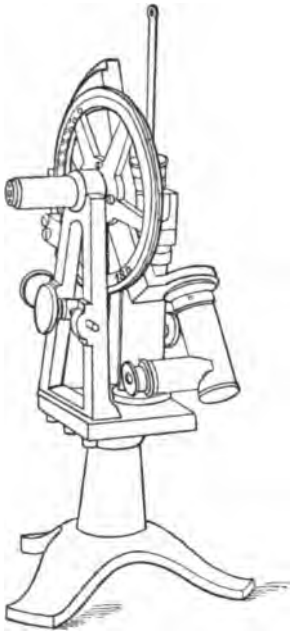
Die Frage, welches die vergleichbare Temperatur sei, ist wegen der geringen Veränderlichkeit der Dichte fester Stoffe mit der Temperatur hier von geringerer Wichtigkeit. Die Beziehung zwischen Atom-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 5. 374 (1890).

gewicht und Dichte der Elemente im festen Zustande wurde schon früher bei Besprechung des periodischen Systems (S. 196) dargelegt.

Brechungsvermögen. Man kann das optische Brechungsvermögen homogener gasförmiger, flüssiger oder fester Körper mit grosser Genauigkeit bestimmen, indem man sie in ein Hohlprisma einschliesst, bezw. selber in Prismenform bringt, und mittels eines Spektrometers die Ablenkung misst, welche ein von monochromatischem Lichte gelieferter Strahl aus seiner Bahn erfährt. Bequemer ist in ihrer Anwendung häufig die Methode der totalen Reflexion, welche den von Kohlrausch, Abbe u. a. angegebenen Refraktometern zu Grunde liegt, und neuerdings von Pulfrich bei Konstruktion eines für die Untersuchung von Flüssigkeiten bestimmten, ungemein handlichen Apparates verwendet wurde. Da für die praktischen Bedürfnisse des chemischen Laboratoriums es sich fast ausschliesslich um die Bestimmung des optischen Verhaltens von Flüssigkeiten handelt, und der Pulfrichsche Apparat[1]) mit der Einfachheit der Handhabung eine für die meisten Zwecke mehr als ausreichende Genauigkeit vereinigt, so erscheint eine Beschreibung dieses Apparates am Platze.

Fig. 27.



Das von der homogen (z. B. mit Natriumsalz) gefärbten Flamme eines Bunsenbrenners gelieferte und durch eine am Apparate angebrachte (in der Zeichnung [Fig. 27] weggelassene) Linse konzentrierte Licht fällt streifend ein über die horizontale Fläche eines Prismas, welches mit einem brechenden Winkel von 90° versehen ist. Auf dem Prisma ist ein zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmter Glaszylinder in der Weise aufgekittet, dass sein unterer Rand ringsum tiefer liegt als die runde, eingeschlossene Fläche des Prismas, und so der streifende Eintritt des Lichtes über die Kittstelle hinweg erfolgt. Da die Prismenfläche nur gerade bedeckt zu sein braucht, so genügen wenige Tropfen der Flüssigkeit zur Messung, ein gerade für chemische Untersuchungen nicht gering anzuschlagender Vorteil. Das Prisma ruht mit seiner mattgeschliffenen Hypotenusenfläche auf einem abgeschrägten Messingblock, welcher mit einem Hohldreikant verbunden ist; letzteres wird über ein genau passendes massives Dreikant geschoben, welches sich auf der Fussplatte erhebt. Man erreicht durch diese sehr sichere Führung, dass nach dem Abnehmen das Prisma immer

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **8.** 47 (1888), **15.** 389 (1895); Zeitschr. physik. Chem. **18.** 294 (1895).

wieder in seine frühere Lage zurückkehrt und eine Neujustierung auch nach langem Gebrauche nicht erforderlich ist. Die Normalen der beiden Prismenflächen sind mittels der Justiervorrichtung, welche den Messingblock, auf dem das Prisma ruht, mit dem Hohldreikant verbindet, parallel zur Drehungsebene des Teilkreises gestellt; von der richtigen Einstellung überzeugt man sich am einfachsten durch Messung des genau bekannten Brechungsindex reinen Wassers bei gemessener Temperatur, bezw. ermittelt man die kleine Korrektion, die an allen Ablesungen anzubringen ist.

Die Messung selber besteht einfach darin, dass man das Fadenkreuz des mit der Alhidade des Teilkreises verbundenen Fernrohrs auf die scharfe Grenze zwischen Hell und Dunkel einstellt und so den Austrittswinkel i des Lichtstrahles ermittelt. Dann gilt, wie sich aus einfacher Anwendung des Brechungsgesetzes ergibt, für den gesuchten Brechungsindex der Flüssigkeit

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i},$$

worin N denjenigen des Glasprismas für die betreffende Lichtart bezeichnet. Für Natriumlicht gestattet eine dem Instrumente beigegebene Tabelle den zum Winkel i gehörigen Brechungsindex ohne weitere Rechnung sofort zu entnehmen. Da kaum eine andere Eigenschaft der Flüssigkeiten einer so einfachen und genauen Bestimmung fähig ist, wie das Lichtbrechungsvermögen mit obigem Apparate, so sollte man die Bestimmung desselben nicht unterlassen, wo es sich um die Charakterisierung unbekannter Substanzen handelt. Auch zu analytischen Zwecken (Untersuchung von Lösungen) lässt sich der Apparat gut verwenden.

Ferner hat Le Blanc[1]) ein sehr einfaches Verfahren angegeben, das mittels des gleichen Apparates auch das Brechungsvermögen optisch isotroper fester Stoffe mit grosser Genauigkeit zu messen gestattet. Man schüttet einige Messerspitzen der fein gepulverten Substanz in den Zylinder des Refraktometers und fügt eine Mischung zweier Flüssigkeiten (z. B. Bromnaphthalin und Aceton) hinzu, zwischen deren Brechungskoeffizienten derjenige der festen Substanz liegen muss. Ist letzterer sehr verschieden von dem der Mischung, so bleibt das Gesichtsfeld des Fernrohrs fast gleichmässig dunkel; man fügt Aceton oder Bromnaphthalin hinzu, je nachdem durch Zusatz der einen oder der anderen Flüssigkeit Aufhellung erfolgt. Ist man dem gesuchten Punkt bereits nähergekommen, so dass zwei Teile des Feldes verschieden hell erscheinen, so kann man bereits vorhersehen, ob die Flüssigkeit von kleinerem oder grösserem Brechungsvermögen hinzuzufügen ist; wenn nämlich das Brechungsvermögen des Gemisches grösser als das des Pulvers ist, so erscheint auf der Grenze zwischen Hell und Dunkel ein heller Streifen, der auf Totalreflexion des einfallenden Lichtes seitens der festen Substanz zurückzuführen ist und im entgegengesetzten Falle fehlt. Macht man durch weiteren Zusatz die Brechungskoeffi-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **10.** 433 (1892).

zienten von fester Substanz und Mischung genau gleich, so wird die Grenze so scharf, wie bei Anwendung einer reinen Flüssigkeit, und man braucht also nur auf die so erhaltene scharfe Grenze einzustellen, um den Brechungskoeffizienten der festen Substanz der Tabelle des Apparates sofort entnehmen zu können. Auch zur Messung des Brechungsexponenten des ordentlichen Strahles optisch einachsiger Körper ist die Methode brauchbar, nicht aber, wenigstens nicht in dieser Form, für den des ausserordentlichen Strahles oder zur Untersuchung mehrachsiger Körper.

Molekularrefraktion organischer Verbindungen. Der Brechungskoeffizient eines Stoffes ändert sich mit seiner Temperatur und besonders mit seinem Aggregatzustande; wenn es sich, wie im vorliegenden Falle, nun wesentlich darum handelt, die Beziehungen zwischen optischem und chemischem Verhalten klarzulegen, so ist nur dann Aussicht auf Erfolg zu hoffen, wenn man eine Funktion des Brechungsindex ausfindig macht, die, von jenen Einflüssen befreit, wesentlich durch die chemische Natur des Stoffes bedingt ist. Zum Teil genügt der um 1 verminderte Brechungskoeffizient, dividiert durch die Dichte

$$\frac{n-1}{d} = \text{spezifisches Brechungsvermögen},$$

obigen Anforderungen, wie Gladstone und Dale[1]), sowie besonders Landolt[2]) nachwiesen. Es ist das spezifische Brechungsvermögen in der Tat von der Temperatur in den meisten Fällen nur wenig abhängig; ausserdem behält in einem Gemische verschiedener Stoffe jeder sein spezifisches Brechungsvermögen (annähernd) unverändert, wie bereits (S. 108) gezeigt wurde. Aenderungen des Aggregatzustandes gegenüber versagt jedoch obiger Ausdruck; denn das spezifische Brechungsvermögen einer Flüssigkeit und ihres Dampfes ist im allgemeinen beträchtlich verschieden.

Die Bedingung, auch von Aenderungen des Aggregatzustandes unabhängig zu sein, erfüllt in hohem Grade eine von Lorenz in Kopenhagen und Lorentz in Leyden gleichzeitig (1880) vorgeschlagene Formel, zu der folgende Betrachtungen führen[3]).

Die Clausius-Mossottische Theorie der Dielektrika geht von der Annahme aus, dass die (kugelförmig gedachten) Moleküle elektrisch leitend seien und dass hierauf die schwächende Wirkung beruhe, welche die gegenseitige Anziehung und Abstossung zweier elektrisch geladenen Punkte durch Umgebung mit einem Dielektrikum erfährt. Bezeichnet u den Bruchteil des Gesamtvolums, der von den Molekülen wirklich eingenommen ist, so berechnet sich aus dieser Anschauung die Dielektrizitätskonstante[4]) zu

---

[1]) Phil. Trans. 1858. S. 8, 1863, S. 523.
[2]) Pogg. Ann. **128.** 595 (1864).
[3]) Lorentz, Wied. Ann. **9.** 641; Lorenz, ibid. **11.** 70 (1880).
[4]) Clausius, Ges. Abh. II 135 (1867).

$$K = \frac{1+2u}{1-u},$$

woraus folgt

$$u = \frac{K-1}{K+2}.$$

Nun ist nach der elektromagnetischen Lichttheorie

$$K = N^2,$$

wenn wir mit N den Brechungskoeffizienten für die betreffenden Wellen bezeichnen; führen wir dies ein und dividieren durch d, so wird

$$\frac{u}{d} = \frac{N^2-1}{N^2+2} \cdot \frac{1}{d} = R$$

einen von Temperatur, Druck und Aenderungen des Aggregatzustandes unabhängigen Ausdruck darstellen müssen, weil $\frac{u}{d}$ nach Definition offenbar das wahre spezifische Volum der Moleküle bedeutet, d. h. dasjenige Volum, das von den Molekülen einer g-Substanz tatsächlich ausgefüllt wird. R nennt man die spezifische Refraktion.

Zur Bestimmung von N bedient man sich, um sich möglichst vom Einfluss der optischen Dispersion zu befreien, in Ermangelung eines Besseren der Cauchyschen Dispersionsformel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots$$

die für $\lambda = \infty$

$$N = A$$

liefert; diese Extrapolation wird offenbar umso ungenauere Resultate liefern, je stärker die betreffende Substanz das Licht dispergiert; man kann übrigens häufig mit ausreichender Annäherung den für rotes Licht bestimmten Brechungsindex gleich N setzen.

Die Erfahrung bestätigt nun in der Tat in sehr bemerkenswerter Weise den Schluss, dass die spezifische Refraktion eine für eine gegebene Substanz charakteristische Grösse ist, unter welchen Bedingungen man sie auch untersucht, und zwar gilt dies nicht nur, wenn man mit dem sogenannten „Brechungskoeffizienten für unendliche Wellenlängen", sondern auch, wenn man mit dem für eine beliebige Lichtart des sichtbaren Spektrums bestimmten Brechungskoeffizienten rechnet. Wie schon S. 109 gezeigt, liefert die Mischungsformel bessere Resultate, wenn man mit dem n^2- als wenn man mit dem n-Ausdruck rechnet, und es sprechen alle Erfahrungen dafür, dass bei der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem optischen Verhalten der erstere den entschiedenen Vorzug verdient.

Den relativ kleinen Aenderungen des Brechungsvermögens durch Wärmeausdehnung genügen beide Ausdrücke, wie folgende, aus den am Wasser ausgeführten Bestimmungen Rühlmanns berechnete, auf die D-Linie bezügliche Zahlen beweisen:

t	$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$
0°	0,3338	0,2061
10°	0,3338	0,2061
20°	0,3336	0,2061
90°	0,3321	0,2059
100°	0,3323	0,2061

Die Ueberlegenheit des n^2-Ausdruckes über die alte Formel zeigt sich eben darin, dass nur er auch von dem Aggregatzustande unabhängig ist, wie folgende Beispiele [1]) zeigen, in denen der Brechungskoeffizient n sich wiederum auf die Na-Linie bezieht:

	$\frac{n-1}{d}$			$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$		
	Dampf	Flüssigkeit	Diff.	Dampf	Flüssigkeit	Diff.
Wasser	0,3101	0,3338	— 0,0237	0,2068	0,2061	+ 0,0007
Schwefelkohlenstoff .	0,4347	0,4977	— 0,0630	0,2898	0;2805	+ 0,0093
Chloroform	0,2694	0,3000	— 0,0306	0,1796	0,1790	+ 0,0006

Die Temperatur der Flüssigkeiten betrug 10°, diejenige der Dämpfe 100°. Das Produkt von spezifischer Refraktion R und Molekulargewicht M

$$MR = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$$

bezeichnet man als Molekularrefraktion; bezüglich der Molekularrefraktion haben sich nun ähnliche Gesetzmässigkeiten wie für das Molekularvolumen ergeben, und es hat sich sogar der Einfluss der Konstitution auf das optische Verhalten viel unzweideutiger feststellen lassen, wie bei den Beziehungen zwischen Dichte und stofflicher Natur. Die Molekularrefraktion einer Verbindung lässt sich berechnen aus der Summe der Atomrefraktionen; die Atomrefraktion ist jedoch nur für die einwertigen Elemente einigermassen konstant (unabhängig von der Natur der im Moleküle ausserdem noch vorhandenen Elemente); sie variiert für den Sauerstoff und den Kohlenstoff je nach der Art der Bindung nicht unerheblich.

In der folgenden Tabelle sind die von J. W. Brühl [2]), der seit 1880 neben Landolt durch Herbeischaffung und Berechnung eines grossen Beobachtungsmateriales am meisten zum Ausbau der Lehre

[1]) Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7. 4 (1891).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 7. 140 (1891). Vgl. auch die umfangreichen Untersuchungen von Kannonikoff, J. pr. Chem. [2] 31. 339 (1885).

von den Refraktionsäquivalenten beigetragen hat, neu berechneten Atomrefraktionen ausgeführt; diejenigen für Natriumlicht sind Conradys[1]) Rechnungen entnommen.

	für rote H-Linie	für Na-Linie	für blaue H-Linie	Atomdispersion blau-rot
Einfach gebundener Kohlenstoff . . .	2,365	2,501	2,404	0,039
Wasserstoff	1,103	1,051	1,139	0,036
Hydroxylsauerstoff	1,506	1,521	1,525	0,019
Aethersauerstoff	1,655	1,683	1,667	0,012
Karbonylsauerstoff	2,328	2,287	2,414	0,086
Chlor	6,014	5,998	6,190	0,176
Brom	8,863	8,927	9,211	0,348
Jod	13,808	14,12	14,582	0,774
Aethylenbindung	1,836	1,707	1,859	0,23
Acetylenbindung	2,22	—	2,41	0,19

Die Atomrefraktionen einer grossen Reihe anderer Elemente sind meist aus ihren organischen Verbindungen unter Zugrundelegung obiger Werte bestimmt worden. Es hat sich durchweg eine sehr bedeutende Veränderlichkeit derselben mit jeder Verschiedenheit der chemischen Bindungsweise herausgestellt, so dass für die anderen Elemente nur Atomrefraktionen angegeben werden können, die keinen weitgehenden Gültigkeitsbereich besitzen. Die Veränderlichkeit wächst naturgemäss mit der Mannigfaltigkeit der Bindungsmöglichkeiten und ist somit für mehrwertige Elemente besonders gross. Anderseits bietet diese konstitutive Veränderlichkeit der Atomrefraktionen, sofern ihre Abhängigkeit von der Konstitution nur genau studiert ist, wertvolle Hilfsmittel zu Konstitutionsbestimmungen, wie besonders für die Stickstoffverbindungen durch die umfassenden Untersuchungen von Brühl (Zeitschr. physik. Chem. **16.** 193. 226. 497. 512: **22.** 373; **25.** 577, 1895—1898) nachgewiesen wurde.

Dass selbst dem Sauerstoff unter gewissen Bindungsverhältnissen noch andere als die angeführten Atomrefraktionen zukommen, zeigen die Untersuchungen von Nasini, Carrara, Anderlini u. a. (Gazz. chim. ital. **24.** I 1894 und **25.** II 1895; Zeitschr. physik. Chem. **17.** 539, 1895). — Das Refraktionsvermögen der Enol- und Ketoform ergab sich in einer Reihe Lösungsmittel merklich verschieden (Brühl, Zeitschr. physik. Chem. **30.** 61, 1899).

Der Gebrauch obiger Zahlen wird am einfachsten aus einigen Beispielen klar werden; die Molekularrefraktion des Benzols (C_6H_6) berechnet sich aus ihnen für die rote H-Linie:

$$\begin{aligned} 6 \text{ Kohlenstoff} \ldots &= 6 \times 2{,}365 = 14{,}190 \\ 6 \text{ Wasserstoff} \ldots &= 6 \times 1{,}103 = 6{,}618 \\ 3 \text{ Doppelbildungen} \ldots &= 3 \times 1{,}836 = 5{,}508 \\ & \overline{MR = 26{,}32} \end{aligned}$$

Die Beobachtung liefert für obige Lichtart und 20°

$$n = 1{,}4967, \quad d = 0{,}8799, \quad M = 78$$

und somit

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **3.** 210 (1889).

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 25{,}93,$$

was gut mit dem obigen Werte stimmt.

Für Aceton $CO(CH_3)_2$ und Na-Licht berechnet sich

3 Kohlenstoff + 6 Wasserstoff + 1 Karbonylsauerstoff = 16,10,

während die Beobachtung 16,09 liefert.

Gewisse kleine, aber die Beobachtungsfehler überschreitende Abweichungen des Ausdrucks $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ von der Proportionalität mit der Dichte bei variabler Temperatur sind vorhanden. Als eine diese Proportionalität noch besser erfüllende Funktion von n hat Eykman[1]) für ein grosses und mannigfaches Beobachtungsmaterial den Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n + 0{,}4}$ ermittelt, der jedoch mangels einer theoretischen Begründung nur als Interpolationsformel zu betrachten ist.

Die in der letzten Kolumne der Tabelle S. 311 verzeichneten Werte der „Atomdispersionen" ergeben sich aus der Differenz der auf die blaue und auf die rote H-Linie bezüglichen Werte. Bei Diskussion des bisherigen Beobachtungsmaterials findet Brühl, dass die Molekulardispersion einer Verbindung, welche also analog der Molekularrefraktion durch den Ausdruck

$$\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right) \frac{M}{d}$$

(n_α und n_γ = Brechungsindex für H_α und H_γ) definiert ist, für eine bestimmte (flüssige oder gasförmige) Substanz von Temperatur und Aggregatzustand ziemlich unabhängig ist; sie kann daher ebenso wie die Molekularrefraktion als eine spezifische Aeusserung der stofflichen Natur und Zusammensetzung der chemischen Körper Verwertung finden.

Soweit es das vorliegende Beobachtungsmaterial übersehen lässt, kann man in vielen Fällen die Molekulardispersionen aus der Summe der Atomdispersionen berechnen; doch scheinen sich hier noch viel häufiger und ausgesprochener konstitutive Einflüsse geltend zu machen, als bei der Molekularrefraktion. Ein Vergleich der Atomrefraktionen und Atomdispersionen zeigt, dass ein einfacher Zusammenhang zwischen Zerstreuung und Brechung nicht besteht. Die Atomrefraktion des Kohlenstoffs ist etwa doppelt so gross, wie die des Wasserstoffs, während die Atomdispersionen ungefähr gleich sind. Die Atomrefraktion des Broms ist ungefähr anderthalbmal so gross, als die des Chlors, die Atomdispersion aber beträgt das Doppelte; das Jodatom bricht zweimal so stark, als das Chloratom, es zerstreut aber viermal stärker u. s. w. Von Interesse ist, dass der Einfluss der mehrfachen Bindungen der Atome im Molekül bei der Dispersion noch deutlicher zu Tage tritt, als bei der Refraktion.

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **14.** 185. **15.** 52 (1895 u. 1896).

Wichtig ist die Bemerkung[1]), dass die aus dem Verhalten von Verbindungen berechneten Atomrefraktionen des Wasserstoffs und Chlors mit den Werten übereinstimmen, die sich aus dem Brechungsvermögen dieser Gase im freien Zustande ableiten; erstere betragen nach S. 311 für Na-Licht 1,05 und 6,00, für letztere fand man 1,05 und 5,78. Die Atomrefraktien des freien Sauerstoffs hingegen beträgt 2,05 und liegt also erheblich über dem für Hydroxylsauerstoff gültigen Wert (1,52). — Da die Mischungsformel S. 108 im allgemeinen recht gut stimmt, so kann man auch feste Stoffe sehr bequem in einem geeigneten (d. h. chemisch möglichst indifferenten) Lösungsmittel untersuchen und ihre Molekularrefraktion feststellen; es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass, wenn man die Stoffe in verdünnter Lösung untersuchen würde (wobei man sich vorteilhaft einer optischen Differentialmethode zu bedienen hätte, die direkt den Unterschied des Brechungsvermögens zwischen Lösung und Lösungsmittel lieferte), man zu übersichtlicheren Resultaten gelangte, als bei der Untersuchung reiner Flüssigkeiten, bei denen möglicherweise der Grad der Polymerisation Komplikationen erzeugt, über die die Konstitutionsformeln keine Rechenschaft zu geben im stande sind.

Wegen einer theoretischen Begründung der für die Molekularrefraktionen geltenden Gesetzmässigkeiten sei folgende kurze Bemerkung gemacht. Nach den Entwicklungen von S. 308 ist die Molekularrefraktion ein Maass des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes; von letzterem schlossen wir bereits S. 305, dass er sich (wenigstens annähernd) additiv aus dem Volumen der Atome zusammensetze, und das Gleiche muss also, wie wir es tatsächlich fanden, für die Molekularrefraktion gelten. Molekularvolumen und Molekularrefraktion erscheinen also als nahe verwandte Grössen, indem beide dem von den Molekülen erfüllten Raum proportional zu setzen sind.

In der Tat ist denn auch ein gewisser Parallelismus zwischen den Beziehungen von Molekularvolumen einerseits und Molekularrefraktion anderseits zum molekularen Bau nicht zu verkennen; beide Eigenschaften sind in ihren Grundzügen additiv; der Einfluss der Konstitution zeigt sich auf der anderen Seite in beiden Fällen übereinstimmend deutlich darin, dass der Karbonylsauerstoff ein grösseres Atomvolumen und eine grössere Atomrefraktion, als der Hydroxyl- oder der Aethersauerstoff besitzt, und Molekularvolumen wie Molekularrefraktion werden durch Gegenwart doppelter Kohlenstoffbindungen vergrössert.

Der Versuch, die Molekularrefraktion einer gasförmigen Verbindung aus der Summe der Molekular- bezw. Atomrefraktionen der Komponenten zu berechnen, liefert bei Anwendung der n^2-Formel folgendes Resultat (Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7. 140, 1891):

[1]) Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7. 1 (1891).

Substanz	Molekularrefraktion	
	beob.	ber. aus
Chlorwasserstoff	6,70	$H + Cl = 6{,}83$
Chlorkohlenoxyd	13,32	$CO + 2Cl = 16{,}59$
Cyanwasserstoff	6,63	$H + CN = 7{,}21$
Wasser	3,82	$2H + O = 4{,}14$
Ammoniak	5,63	$3H + N = 5{,}36$
Kohlensäure	6,71	$CO + O = 7{,}08$
Chloräthyl	16,35	$HCl + C_2H_4 = 17{,}49$
Stickoxyd	4,46	$N + O = 4{,}25$
Stickoxydul	7,58	$2N + O = 6{,}45$

Für die Refraktionswerte der Komponenten sind als Mittelwerte der direkten Messungen, welche von Dulong, Mascart, Jamin u. a. an den freien Gasen angestellt sind, folgende Zahlen zur Berechnung verwendet:

H	O	N	Cl	CO	CN	C_2H_4
1,5	2,05	2,20	5,78	5,03	6,16	10,66

Die Abweichungen, die man zwischen Rechnung und Versuch findet, sind wohl weniger auf Beobachtungsfehler, als vielmehr darauf zurückzuführen, dass eben die Molekularrefraktion keine streng additive Eigenschaft ist, sondern dass konstitutive Einflüsse sich geltend machen. So kommt dem Sauerstoff im freien Zustande unzweifelhaft eine andere Atomrefraktion zu, als in den Kohlenstoffverbindungen, und auch hier besteht ja bekanntlich ein Unterschied, je nachdem dieses Element durch seine beiden Valenzen mit einem einzigen oder mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet ist. Noch schwankender scheint die Atomrefraktion von Elementen wie Schwefel und Stickstoff zu sein.

Dielektrizitätskonstante. Die elektrostatische Wechselwirkung zweier elektrisch geladenen Körper ändert sich je nach der Natur des Mediums, in welchem sie sich befinden; ziehen sie sich im Vakuum mit der Kraft k an, so beträgt diese Kraft in einem anderen Medium $\frac{k}{D}$, worin D, die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums, stets grösser, bei Gasen jedoch nur unwesentlich grösser als eins ist. Die Elektrostatik lehrt, dass die Wechselwirkung zweier auf konstanter Potentialdifferenz erhaltenen Körper der Dielektrizitätskonstante des Mediums direkt proportional ist, und dass ferner, wenn c die Kapazität eines Kondensators im Vakuum (oder auch, was wenig Unterschied macht, in Luft) bedeutet, dieselbe auf cD ansteigt, wenn der Kondensator in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante D sich befindet. Aus der Theorie der elektrischen Schwingungen folgt, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen in Drähten der Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Isolators umgekehrt proportional ist.

Aus obigen Sätzen ergeben sich eine Reihe experimenteller Methoden zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten; wir erwähnen hier:

1. Die Elektrometermethode, die darin besteht, dass man den Ausschlag der Nadel eines passend konstruierten Quadrantenelektrometers

einmal in Luft, sodann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, bestimmt (Silow, 1875). Wenn man nach Cohn und Arons[1]) das Elektrometer mit Wechselstrom anstatt mit Gleichstrom auflädt, so lassen sich auch schwach leitende Flüssigkeiten untersuchen.

2. Kondensatormethode, darin bestehend, dass man nach einer geeigneten Methode die Kapazität von Kondensatoren vergleicht, die einmal mit Luft und dann mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt sind. Am meisten empfiehlt sich hier die Messung mittels Telephons in der Wheatstoneschen Brücke; die Hauptstörung, welche mangelhafte Isolation der zu untersuchenden Substanzen veranlasste, liess sich durch die Benutzung variabler, in Nebenschluss zu den zu vergleichenden Kondensatoren gelegter Widerstände soweit eliminieren, dass die Methode auch die Untersuchung schwach leitender Flüssigkeiten gestattet und in der Ausführung daher wohl einfacher und genauer als die Elektrometermethode wird[2]).

3. Messung der Länge stehender elektrischer Schwingungen. Man bedient sich hier einer Vorrichtung, um stehende elektrische Wellen zu erzeugen und ihre Länge zu bestimmen, die der Fortpflanzungsgeschwindigkeit direkt und daher nach obigem der Quadratwurzel der Dielektrizitätskonstante des Mediums umgekehrt proportional ist. Ein handlicher Apparat ist neuerdings von P. Drude[3]) angegeben und zu zahlreichen Messungen benutzt worden. Wenn man mit hinreichend kurzen Wellen operiert, so erlaubt die Methode, auch relativ gute Leiter zu untersuchen.

Die dielektrischen Wirkungen lassen sich, wie schon S. 308 bemerkt, sehr einfach durch die Anschauung erklären, dass ein Dielektrikum aus leitenden, rings von einem Isolator (Lichtäther) umgebenen Teilchen besteht; je grösser das Gesamtvolum dieser Teilchen ist, umso grösser wird die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums.

Die nachfolgende Tabelle enthält einige Werte für die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl Flüssigkeiten bei 18°; die Zahlen lehren auf den ersten Anblick, dass die Dielektrizitätskonstante von Substanz zu Substanz ausserordentlichen Variationen unterworfen ist und daher in hohem Maasse zur Charakterisierung eines Stoffes geeignet scheint.

Dielektrizitätskonstanten einiger Flüssigkeiten bei 18°.

Benzol	2,29	Methylalkohol . . .	32
Xylol	2,35	Aethylalkohol . . .	26,1
Schwefelkohlenstoff .	2,58	Propylalkohol . . .	22
Aether	4,35	Isobutylalkohol . . .	19
Anilin	7,28	Amylalkohol	16

[1]) Wied. Ann. **33.** 13 (1888). — Die Beschreibung einfacher geeigneter Elektrometer siehe bei F. Smale, Wied. Ann. **57.** 215 (1896).

[2]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **14.** 622 (1893).

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **23.** 267 (1897).

Chloroform	5,0	Orthonitrotoluol . . .	28
Aethylenchlorid . . .	11	Nitrobenzol	36
Aethylenbromid . . .	4,8	Wasser	80
Aethylacetat	6,3		

Ersetzen wir in dem Ausdrucke (S. 309)

$$R = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

N^2 durch D, so bedeutet

$$R = \frac{D - 1}{D + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

die spezifische Refraktion für sehr lange Wellen, weil sich ja die Messungen der Dielektrizitätskonstante stets auf Aetherwellen von ungeheuer viel grösserer Wellenlänge als der des sichtbaren Lichtes beziehen. Man sollte daher erwarten, dass die für die optisch gemessene Refraktion gefundenen Regelmässigkeiten sehr viel deutlicher werden, wenn man anstatt des optischen Brechungsindex N den von dem Einflusse der Dispersion befreiten (d. h. auf sehr lange Wellen bezüglichen) Wert des elektrischen Brechungskoeffizienten ($= \sqrt{D}$) einführt.

Diese Annahme bestätigt sich jedoch nicht, wie zuerst in weiterem Umfange die eingehenderen Untersuchungen von Landolt und Jahn[1]) bewiesen. Es ist sogar der Ausdruck der elektrischen Refraktion nicht entfernt in dem Maasse bei ein und derselben Substanz von Temperatur und Aggregatzustand unabhängig, wie derjenige der optischen Refraktion, und ebensowenig lässt sich die spezifische Refraktion von Mischungen mit einiger Sicherheit nach der Mischungsformel berechnen[2]).

Die Erklärung dieses Verhaltens liegt in dem Umstande, dass nur in relativ seltenen Fällen der aus der Formel von Cauchy für lange Wellen extrapolierte Brechungskoeffizient mit der Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante zusammenfällt. Um eins der krassesten Beispiele zu erwähnen, so beträgt der auf lange Wellen extrapolierte optische Brechungskoeffizient des Wassers 1,3, die Quadratwurzel aus seiner Dielektrizitätskonstante hingegen nahe 9, oder es liegt, mit anderen Worten, im ultraroten Spektrum ein Gebiet sehr starker (und zwar anomaler) Dispersion. Diese starken Dispersionserscheinungen im ultraroten Gebiete des Spektrums sind bisher noch wenig untersucht, und wir haben zur Zeit auch nicht die Hilfsmittel, die völlige Dispersionskurve aufzunehmen, weil die längsten bisher untersuchten Wärmewellen immer noch sehr viel kürzer sind, als die kürzesten elektrischen Wellen, die zu erzeugen und zu messen bisher möglich war, so dass ein ziemlich grosses und sicherlich hochinteressantes Gebiet der Forschung zur Zeit unzugänglich ist; doch lassen die neueren

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **10.** 289 (1892).

[2]) Vgl. hierzu u. a. die Untersuchungen von F. Ratz, Zeitschr. physik. Chem. **19.** 94 (1896); Linebarger, ibid. **20.** 131 (1896); J. Philip, ibid. **24.** 18 (1897).

Untersuchungen Drudes (l. c. S. 315) deutlich erkennen, dass diese Dispersionserscheinungen hauptsächlich durch das Vorkommen von Hydroxylgruppen im Moleküle bedingt sind, und dass im Sinne der Helmholtzschen Dispersionstheorie die erwähnten anomalen Dispersionserscheinungen von dem Auftreten von Absorptionsbanden im ultraroten Teile des Spektrums begleitet sind.

Der Umstand, dass Gemische von Pyridin oder Betain mit Wasser viel stärkere anomale Dispersion aufweisen als die Komponenten in reinem Zustande, ist von Bredig sehr einleuchtend[1]) dahin gedeutet worden, dass diese Substanzen in Lösung grossenteils [nach Analogie zum $NH_4(OH)$] als Hydrate existieren.

Vom Standpunkte der früher (S. 308) erwähnten Theorie von Clausius und Mosotti könnte man die Erscheinungen so deuten, dass die Moleküle aus einem (oder mehreren) sehr gut leitenden Kerne und einer schlechter leitenden Hülle bestehen; dann würde die optische Refraktion ein Maass des Volumens des gut leitenden Kerns sein, während die für sehr lange Wellen gemessene elektrische Refraktion das Volumen des Kerns plus der schlecht leitenden Hülle misst. Das ausgesprochen additive Verhalten der optischen Molekularrefraktion würde sich dadurch erklären, dass das Volumen der gut leitenden Kerne der Summe der Volumina der Bestandteile nahe gleich ist, während das Volumen von Kern und Hülle sehr starken konstitutiven Einflüssen unterworfen ist. Natürlich ist diese Auffassung zur Zeit sehr hypothetisch; jedenfalls aber können wir uns von einer Erklärung der anomalen Dispersion im Gebiete der längeren Wellen weitgehende Aufschlüsse über die Molekularkonstitution der Materie versprechen.

Magnetische Drehung der Polarisationsebene. Wie Faraday 1846 entdeckt hat, erhalten durchsichtige Stoffe, die sich in einem magnetischen Felde befinden, die Fähigkeit, die Ebene des polarisierten Lichtes in der Richtung der Kraftlinien zu drehen, und zwar ist die beobachtete Drehung proportional der Dicke der durchstrahlten Schicht und der Intensität des magnetischen Feldes. Der Sinn der Drehung ist für die überwiegende Mehrzahl der Stoffe (z. B. für alle organischen Verbindungen) der gleiche, nämlich für den Beobachter derjenige, in welchem der magnetisierende Strom kreist, aber ihre Grösse ist von der Natur des Stoffes abhängig; die Aufgabe, die Beziehungen zwischen der Grösse der Drehung und der chemischen Natur der Substanz klarzulegen, ist neuerdings (seit 1882) von P. H. Perkin im weiten Umfange in Angriff genommen. Als Maass des magnetischen Drehungsvermögens eines Stoffes betrachtet Perkin den bei einer bestimmten Intensität des magnetischen Feldes beobachteten Drehungswinkel dividiert durch die Dichte des Stoffes und durch den Drehungswinkel einer Wasserschicht von gleicher Dicke im gleichen Felde; diese Grösse nennt er „spezifische Rotation", ihr Produkt mit dem Molekulargewicht des Stoffes dividiert durch dasjenige des Wassers die Molekularrotation. Man trifft hier ähnliche Verhältnisse an, wie wir sie bezüglich der Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der Zusammensetzung und Konstitution vorfanden; es lässt sich durch geeignete

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7. 767 (1901).

Wahl der Werte der „Atomrotationen“ die Molekularrotation organischer Verbindungen aus der Summe jener häufig in guter Annäherung berechnen, und es kommt auch hier den mehrwertigen Elementen deutlich eine verschiedene Atomrotation je nach ihrer Bindungsweise zu [1]).

Magnetismus. Der Molekularmagnetismus, d. h. der auf Wasser = 1 bezogene und mit dem Molekulargewicht multiplizierte spezifische Magnetismus einer Anzahl organischer Verbindungen wurde von Henrichsen [2]) bestimmt, wobei er sich der Torsionsmethode von G. Wiedemann bediente. Die untersuchten Stoffe waren sämtlich diamagnetisch. Der Molekularmagnetismus konnte aus passend gewählten „Atommagnetismen“ durch Summation berechnet werden, erwies sich also ausgesprochen additiv; Anwesenheit doppelter Kohlenstoffbindungen in Molekül scheint den Diamagnetismus zu vergrössern.

Nach neueren Untersuchungen von G. Jäger und St. Meyer (Wied. Ann. **63.** 83, 1897) stehen die Atommagnetismen der paramagnetischen Elemente Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan in äquivalenten wässerigen Lösungen ihrer Verbindungen in dem einfachen Zahlenverhältnis 2 : 4 : 5 : 6 und Chrom scheint sich zwischen Nickel und Kobalt einzureihen.

Auffällig ist, dass die magnetische Suszeptibilität nicht nur von dem Anion, sondern auch von der Wertigkeit des Kations unabhängig zu sein scheint, indem sie für Lösungen von Ferro- und Ferrisalzen, die gleich viel Eisen enthalten, gleich ist.

Verbrennungswärme. Unter der Verbrennungswärme eines Stoffes versteht man diejenige Wärmemenge, welche bei der vollständigen Oxydation einer g-Molekel des Stoffes entwickelt wird; sie ist ein wenig verschieden, je nachdem die Verbrennung bei konstantem Druck oder bei konstantem Volum sich vollzieht, und zwar ist die erste Grösse kleiner um den Wärmewert der bei der Verbrennung geleisteten äusseren Arbeit; doch beträgt bei den Kohlenwasserstoffen z. B. dieser Unterschied gewöhnlich weniger als 0,5 Prozent des Gesamtwertes. Das Nähere hierüber sowie über die Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme kann erst im Kapitel „Thermochemie“ des vierten Buches erfolgen; an dieser Stelle jedoch seien bereits die gesetzmässigen Beziehungen dargelegt, zu deren Erkenntnis man bei der Untersuchung organischer Verbindungen gelangt ist.

Am eingehendsten sind in dieser Hinsicht bisher die Kohlenwasserstoffe untersucht; theoretisch lässt sich mit J. Thomsen [3]) über ihre Verbrennungswärme folgendes vorhersagen: Den Vorgang der Verbrennung können wir uns in zwei Phasen zerlegt denken: 1. Zerlegung des Moleküls in die einzelnen Atome, 2. Verbindung der einzelnen Atome mit Sauerstoff. Die Wärmemenge, die bei der Verbrennung

[1]) Näheres siehe Ostwald, Lehrbuch der allg. Chem. 2. Aufl. I S. **499** (1891).

[2]) Wied. Ann. **34.** 180 (1888); **45.** 38 (1892).

[3]) Thermochem. Untersuchungen Bd. IV. Leipzig 1886; Zeitschr. physik. Chem. **1.** 369 (1887).

eines Kohlenwasserstoffs entwickelt wird, ist also gleich der Wärmeabsorption, die man bei der Zerteilung des Kohlenwasserstoffs in isolierte Kohlenstoffatome und isolierte Wasserstoffatome beobachten würde, vermehrt um die Wärmeentwicklung bei der Verbindung der isolierten Atome mit Sauerstoff. Ob der Vorgang in dieser Weise sich wirklich vollzieht, ist für die Betrachtungen völlig gleichgültig, da nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie die entwickelte Wärmemenge gleich gross sein muss, wie sich der Vorgang auch abspielt.

Machen wir nun die Hypothese, dass die Abtrennung eines Wasserstoffs immer den gleichen Betrag S von Wärmeabsorption liefert, wo auch die Abtrennung erfolgt, und dass es zur Lösung einer einfachen, doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindung immer der gleichen Wärmezufuhr U, V oder W bedarf, wo auch die Lösung erfolgt, so beträgt die Wärmeabsorption A_1 bei der Zerteilung eines Kohlenwasserstoffs C_aH_{2b}

$$A_1 = 2bS + xU + yV + zW,$$

wenn x die Zahl der einfachen, y die der doppelten und z die der dreifachen Bindungen bedeutet. Da im Molekül $4a$ Kohlenstoffvalenzen vorhanden sind, von denen $2b$ durch Wasserstoff gesättigt sind, so sättigen $4a - 2b$ Valenzen sich paarweise gegenseitig und es muss

$$4a - 2b = 2x + 4y + 6z$$

sein, weil jede einfache Bindung zwei, jede doppelte vier und jede dreifache sechs Valenzen verbraucht. Somit wird

$$x = 2a - b - 2y - 3z$$

und für die Wärmeabsorption A_1 finden wir

$$A_1 = 2bS + (2a - b - 2y - 3z)\,U + yV + zW.$$

Die Wärmeentwicklung A_2 bei der Verbrennung der isolierten Atome beträgt

$$A_2 = aP + 2bQ,$$

wenn P die Verbindungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms, Q die eines isolierten Wasserstoffatoms bezeichnet, und für die Verbrennungswärme bei konstantem Volum finden wir

$$A_2 - A_1 = aP + 2bQ - 2bS - (2a - b - 2y - 3z)\,U - yV - zW.$$

Um die Verbrennungswärme bei konstantem Druck zu erhalten, ist zu beachten, dass die Verbrennung des gasförmigen Moleküls C_aH_{2b} $a + \frac{b}{2}$ Mol. Sauerstoff erfordert, und dass sich a Mol. gasförmige Kohlensäure und b Mol. flüssiges Wasser bilden; es entsteht also eine Volumverminderung von $1 - \frac{b}{2}$ Mol., welcher

$$0{,}580 - 0{,}290\,b\ \text{Cal.}$$

entsprechen; addieren wir diese (übrigens sehr geringfügige) Korrektion

zu $A_2 - A_1$, so erhalten wir für die Verbrennungswärme $\mathfrak{V}(C_aH_{2b})$ bei konstantem Druck eines Kohlenwasserstoffs C_aH_{2b}

$$\mathfrak{V}(C_aH_{2b}) = aA + bB + yC + zD + 0{,}580;$$

darin ist

$$A = P - 2U \qquad C = 2U - V$$
$$B = 2Q + U - 2S - 0{,}290 \qquad D = 3U - W.$$

Diese Formel erlaubt in der Tat die in grossen Kalorien ausgedrückte Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe recht genau zu berechnen, wenn man die vier Konstanten

$$A = 106{,}17 \qquad C = 15{,}465$$
$$B = 52{,}53 \qquad D = 43{,}922$$

annimmt.

Die Verbrennungswärme des Diallyls findet man z. B.

$$\mathfrak{V}(C_6H_{10}) = 6A + 5B + 2C + 0{,}58 = 931{,}2 \text{ Cal.},$$

während Thomsen 932,8 gefunden hat. Man kann jedoch natürlich nicht aus den empirisch bestimmten Werten von A, B, C und D die Werte von P, Q, S, U, V, W einzeln ermitteln.

Die obige Formel ist nicht anwendbar auf Kohlenwasserstoffe mit geschlossener Kette, wie z. B. auf Trimethylen oder Benzol. So würde sich für die Verbrennungswärme des letzteren Stoffes (C_6H_6) im gasförmigen Zustande unter der Annahme von neun einfachen Bindungen nach der oben verzeichneten Formel

$$\begin{aligned} 6A &= 637{,}02 \\ + \; 3B &= 157{,}59 \\ + 0{,}580 &= \quad 0{,}58 \\ \hline & \quad 795{,}19 \end{aligned}$$

berechnen; nimmt man aber im Benzol drei doppelte Bindungen an, so würde sich ergeben

$$795{,}19 + 3 \times 15{,}465 = 841{,}585;$$

beide Werte differieren zu sehr von demjenigen, zu welchem die direkte Messung führte, nämlich 787,5, wenn auch der unter Annahme von neun einfachen Bindungen berechnete Wert ihm bereits ziemlich nahe kommt. Zufällig hatte Thomsen durch Anwendung des Universalbrenners etwas zu hohe Verbrennungswärmen erhalten und so war es gekommen, dass seine älteren, nunmehr als ein wenig fehlerhaft erkannten Werte der Verbrennungswärme des gasförmigen Benzols ziemlich genau mit dem unter Annahme von neun einfachen Bindungen berechneten übereinstimmten — ein Umstand, der ihn seiner Zeit bestimmte, die Formel Kekulés für unrichtig zu erklären und Veranlassung zu mehrfachen Debatten lieferte.

Das in der Folge besonders durch Berthelot in Paris und Stohmann in Leipzig, die beide mit der kalorimetrischen Bombe arbeiteten, sehr erweiterte Beobachtungsmaterial lieferte einen ausgedehnteren Untergrund für den theoretischen Ausbau der Beziehungen

zwischen Verbrennungswärme und chemischer Konstitution; eine erneute Diskussien der Beobachtungen führte sodann Thomsen[1]) zu der Schlussfolge, dass die Benzolbindung einen anderen Wärmewert besitzt als die Aethylenbindung.

Um genügendes Material zur Prüfung dieser Anschauung zu haben, rechnete Thomsen jetzt mit den Verbrennungswärmen einer Anzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe, die im festen Aggregatzustande gemessen waren; die Annahme, dass hier die gleichen Formeln, wenn auch natürlich mit veränderten Konstanten, gültig sein werden, rechtfertigt sich aus dem Umstande, dass auch die Sublimationswärmen, welche offenbar den Ueberschuss der Verbrennungswärme im gasförmigen über die im festen Aggregatzustand angeben, jedenfalls in einem gesetzmässigen Zusammenhange mit der Konstitution stehen, und dass vor allem jene Grössen nur einen sehr kleinen Bruchteil der Verbrennungswärme betragen.

Es zeigte sich in der Tat, dass man die Verbrennungswärme von Benzol, Naphthalin, Anthrazen, Phenantren, Chrysen, sämtliche Stoffe im kristallisierten Zustande genommen, nach der Formel

$$\mathfrak{B}(C_aH_{2b}) = 104{,}3\,b + 49{,}09\,m + 105{,}47\,n$$

berechnen kann, wenn der Kohlenwasserstoff m einfache und n doppelte Bindungen enthält; der Anschluss der Formel an die Erfahrung ist ein sehr guter, wenn man dem Benzol drei, dem Naphthalin vier, dem Anthrazen, Phenantren und Chrysen je sechs doppelte Bindungen zuschreibt. Mittels der gleichen Formel kann man ferner die Verbrennungswärme der phenylsubstituierten Methane berechnen, wenn man dem Radikal C_6H_5—C den Wärmewert 723,7 zuschreibt. Auch mit einigen anderen Erfahrungen ist obige Formel im Einklange; so berechnet sich aus ihr z. B. die Verbrennungswärme des Methans im festen Zustande zu

$$\mathfrak{B}(CH_4) = 2 \times 104{,}3 = 208{,}6,$$

also kleiner als die für gasförmiges Methan gemessene (211,9), wie es ja auch sein muss.

Ein Vergleich der Zahlenwerte der neuen Formel mit der S. 320 für gasförmige Kohlenwasserstoffe mit offener Kette aufgestellten führt zu dem Ergebnisse, dass die Wärmeentwicklung bei Bildung einer Aethylenbindung erheblich kleiner ist als diejenige bei Bildung einer Benzolbindung; es dürfte dies Resultat im Zusammenhange mit der bekannten Erfahrung stehen, dass die Bildung von Additionsprodukten bei den aromatischen Stoffen schwieriger vor sich geht, wie bei den Olefinen, dass mit anderen Worten die Doppelbindungen jener Stoffe weit schwieriger zu lösen sind als bei diesen. Dieser Unterschied ist umso bemerkenswerter, als optisch (S. 311) beide Bindungsarten sich gleichwertig verhalten.

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 7. 55 (1891).

Bei anderen organischen Verbindungen [1]) zeigen die Verbrennungswärmen ebenfalls einen vorwiegend additiven Charakter. Die unverkennbar vorhandenen Einflüsse der Konstitutionsverschiedenheit lassen sich z. B. bei isomeren Säuren in dem verschiedenen Betrag der Verbrennungswärmen mit einiger Sicherheit wiedererkennen und mit den analogen, wenn auch viel ausgeprägteren Variationen anderer physikalischen Eigenschaften (besonders der Dissoziationskonstanten) in Parallele setzen [2]). — Im Sinne des Prinzips von Berthelot (Buch IV, Kap. V) hat häufig, aber nicht immer, die labilere Form isomerer Verbindungen den grösseren Energieinhalt und somit die grössere Verbrennungswärme als die stabilere; da nun im Sinne der stereochemischen Theorie von Baeyer [3]) die mehrfache Bindung zweier Kohlenstoffatome umso instabiler ist, je mehr die Valenzrichtungen von der tetraedrischen Anordnung abgelenkt, je grösser also gleichsam die Spannungen innerhalb des Moleküls sind, so wächst (in der Regel) die Verbrennungswärme mit der Grösse dieser Spannungen, wie es besonders bei den Polymethylenen $(CH_2)_n$ Stohmann [4]) im allgemeinen bestätigt fand.

Sehr charakteristisch für die thermischen Verhältnisse aromatischer Bindungen sind auch die von Stohmann [5]) gemessenen Verbrennungswärmen der hydrierten Benzole. Er fand für die Verbrennungswärme bei konstantem Druck:

		Differenz
Benzol	779,8	
		68,2
Dihydrobenzol	848,0	
		44,0
Tetrahydrobenzol	892,0	
		41,2
Hexahydrobenzol	933,2	
		58,0
Hexan	991,2	

Aehnliche Differenzen ergaben sich für die Terephthalsäure und ihre Reduktionsprodukte [6]). Der Uebergang vom Benzol zu seinem ersten Reduktionsprodukt ist mit einer viel grösseren Wärmeabsorption verbunden als der Uebergang eines bereits hydrierten Produktes zu dem nächst höheren Reduktionsprodukt. Das ganze thermische Verhalten des Benzols und seiner Derivate stimmt sehr gut mit der Thieleschen Auffassung (S. 292) überein, nach der bei einer aromatischen Bindung die Sättigung eine sehr viel vollkommenere ist.

Siedepunktsregelmässigkeiten. Die Aufgabe, den Siedepunkt z. B. einer organischen Verbindung aus ihrer Zusammensetzung und Konstitution etwa mit derselben Sicherheit zu berechnen, wie es z. B.

[1]) Stohmann, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 334 (1890).

[2]) Stohmann und Schmidt, ibid. **21.** 314 ref.; Journ. pr. Chem. **53.** 345 (1896).

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **18.** 2278 (1885).

[4]) Journ. pr. Chem. **45.** 305. 475; **46.** 530 (1892).

[5]) Sitzungsber. der sächs. Akad. 1893, 477.

[6]) Stohmann und Kleber, Journ. f. prakt. Chemie **43.** 1 (1891).

für die Molekularrefraktion möglich ist, ist bisher noch nicht gelöst worden, und zwar bietet dies in praktischer wie rein theoretischer Hinsicht interessante Problem aus dem Grunde nicht unerhebliche Schwierigkeiten, weil der Siedepunkt zweifelsohne von der Konstitution in hohem Maasse abhängt; aus dem gleichen Grunde freilich wird das Problem umso lockender.

Wohl aber hat die Forschung zur Erkenntnis einer Anzahl Regelmässigkeiten [1]) geführt, die bemerkenswert genug sind, um eine eingehendere Betrachtung zu verdienen, wenn es auch noch nicht gelungen ist, sie von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus zusammenzufassen. Diese Regelmässigkeiten haben zum grössten Teile die Aenderung des Siedepunktes zum Gegenstande, welche eine organische Verbindung bei Substitutionen erfährt.

Substitution von CH_3. In den homologen Reihen der normalen Alkohole, Säuren, Ester, normalen Nitrile, Ketone steigt der Siedepunkt ziemlich regelmässig von Glied zu Glied um 19—21°, bei den Aldehyden um 26—27°. Bei den Glykolsäureestern findet man die normale Steigerung von 20°, wenn die Methylgruppe in den Alkoholrest, hingegen nur eine Steigerung von 10°, wenn sie in den Säurerest eingeführt wird. Von den aromatischen Verbindungen findet man beim Pyridin und seinen Abkömmlingen die normale Differenz von 21°, bei einigen Aminbasen (Anilin, Toluidin, Piperidin) eine Differenz von 10—11°.

Bei den normalen Kohlenwasserstoffen hingegen, ferner beim Eintritt von CH_3 in den Benzolkern oder in Seitenketten beobachtet man wohl stets ein Steigen des Siedepunktes, aber ohne deutlich erkennbare Regelmässigkeit.

Substitution von Cl, Br, J. Bei Einführung des ersten Cl-Atoms in eine Methylgruppe steigt der Siedepunkt um ca. 60°; das zweite und dritte Cl-Atom wirkt aber viel weniger, wie das Beispiel der chlorierten Essigsäure zeigt:

CH_3COOH	siedet bei . . .	118°
$CH_2ClCOOH$	„ „ . . .	185°
$CHCl_2COOH$	„ „ . . .	194°
CCl_3COOH	„ „ . . .	195—200°

Ersetzung von Cl durch Br liefert fast durchgängig eine Steigerung von ca. 24°, durch J eine solche von ca. 50°.

Substitution von OH anstatt H bewirkt durchgehends eine Steigerung von rund 100°; die Phenole und die entsprechenden Amine besitzen gleichen Siedepunkt, hier sind also die Substitutionen von NH_2 und OH einander gleichwertig.

---

[1]) Zusammengestellt von W. Marckwald, Dissertation. Berlin 1888; vgl. auch Fehlings Handwörterbuch, Art. Siedepunkt (1893), auf den auch wegen der einschlägigen Literatur verwiesen sei, und Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig 1893.

Sehr eingehende und wertvolle Arbeiten über die Wirkung der Substitution negativer Radikale verdankt man L. Henry (Bulletin de l'Académie belgique [3] 15. Nr. 1 u. 2, 1888); er konstatierte insbesondere, dass die Anhäufung negativer Radikale, in erster Linie Sauerstoff, an einer Stelle des Moleküls einer organischen Verbindung eine starke Zunahme der Flüchtigkeit der betreffenden Verbindung bedingt, dass dieser Einfluss am grössten ist, wenn die substituierten negativen Radikale an einem und demselben Kohlenstoffatome, und dass die Wirkung noch sehr merklich ist, wenn sie an zwei direkt miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen substituiert sind.

Vereinigen sich zwei Verbindungen unter Wasseraustritt, so berechnet sich der Siedepunkt des entstandenen Produktes aus der Summe derjenigen der beiden Komponenten, vermindert um 100 bis 120°. So siedet

Essigsäure bei	118°
Aethylalkohol	78,5°
Summa . .	196,5°
Essigäther bei	77°
Diff. . .	119,5°

Beim Vergleich isomerer Verbindungen ergibt sich, dass in der Fettreihe die normale Verbindung den höchsten Siedepunkt besitzt[1]); je mehr die Kohlenstoffkette sich verzweigt, oder, wie man es auch ausgedrückt hat, je „kugelförmiger" das Molekül wird, umsomehr nimmt die Flüchtigkeit zu; als Beispiel mögen folgende Pentane C_5H_{12} dienen:

	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	$(CH_3)_4C$;
Siedepunkt:	38°	30°	9,5°

einem Uebergange von $CH_3(CH_2)_2$ in $(CH_3)_2CH$ entspricht allgemein ein Fallen des Siedepunktes um ca. 7°. — Der Siedepunkt von Isomeren liegt ferner umso niedriger, je näher die in ihnen enthaltenen Sauerstoffatome dem Zentrum des Moleküls sich befinden; einem Uebergange des primären in den sekundären Alkohol entspricht ein Fallen des Siedepunktes um ca. 19°; z. B.

$CH_3(CH_2)_2CH_2(OH)$	siedet bei	116,8°	Diff. 17,8°
$CH_3(CH_2)CH(OH)CH_3$	„ „	99°	

Auch bei den Halogensubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe siedet von zwei Isomeren dasjenige niedriger, bei dem das Halogen mehr in die Mitte der Atomkette gerückt erscheint; so siedet z. B.

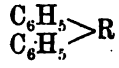
$CH_3CH_2CH_2Cl$ bei 46,5°, $CH_3CHClCH_3$ bei 37°.

Von den Isomeren der Benzolderivate sieden die Orthoverbin-

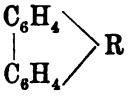
[1]) B. Tollens, Ber. deutsch. chem. Ges. 2. 83 (1869).

dungen im allgemeinen höher als die Metaverbindungen, diese wieder höher oder gleich den Paraverbindungen.

Ueber den Einfluss der Doppelbindungen des Kohlenstoffs gibt es keine allgemeinen Regeln, doch findet man, dass die entsprechenden Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} fast gleichen Siedepunkt besitzen, so dass hier also eine Doppelbindung zwei H-Atomen gleichwertig erscheint; dasselbe gilt von den entsprechenden Alkoholen, Säuren und Estern. In anderen Fällen entspricht der obigen Veränderung im Molekülbau (Kohlenstoffbindung anstatt 2H) eine erhebliche Aenderung des Siedepunkts; so sieden die nach dem Schema



um 40—41° niedriger als die nach dem Schema



zusammengesetzten Stoffe, worin R ein beliebiges zweiwertiges Radikal (O, CH_2, S, NH u. s. w.) bedeutet.

Bildet sich unter weiterer Abgabe von Wasserstoff eine Acetylenbindung, so steigt der Siedepunkt; so liegt derjenige der Propargylverbindungen um ca. 19,5° höher als der der entsprechenden Propylverbindungen.

Wie von Earp (Phil. Mag. [5] **35.** 458, 1893) bei Besprechung des Einflusses, den Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel auf die Siede- und Schmelzpunkte von Verbindungen ausübt, betont wird, scheint bei Substitutionen die Erhöhung des Molekulargewichts an sich auf Erhöhung des Siedepunkts hinzuwirken; gleichzeitig aber macht sich eine andere Wirkung dahin geltend, dass jede Erhöhung der Symmetrie des Moleküls den Siedepunkt erniedrigt. Beide Einflüsse können sich addieren oder subtrahieren; beim Uebergange von H_2S zu CH_3SH wirkt sowohl die Vergrösserung des Molekulargewichts wie der Verlust an Symmetrie erhöhend, so dass ein Steigen des Siedepunkts von −61° auf +21° die Folge ist. Beim Uebergange von CH_3SH in $(CH_3)_2S$ wirkt die Vergrösserung des Molekulargewichts erhöhend, die Herbeiführung von Symmetrie aber erniedrigend, so dass nur eine relativ geringfügige Steigerung von 21° auf 41° resultiert. Auffallenderweise wirkt jedoch der Eintritt von Methyl in die Stelle des Wasserstoffatoms einer Hydroxylgruppe erniedrigend; wenn daher Methylalkohol in Methyläther übergeht, so wirkt die Substitution und die Erzeugung eines symmetrischen Moleküls in gleichem Sinne und es resultiert ein starkes Sinken des Siedepunkts (von 67° auf −23°).

Sehr bemerkenswert ist der Versuch von Vernon (Chem. News **64.** 54, 1891), die Siedepunktsregelmässigkeiten zu einem Schluss auf den Molekularzustand der Flüssigkeiten zu verwenden, indem er von der sehr plausiblen Annahme ausgeht, dass die Abweichungen, die einzelne Substanzen von sonst allgemein zutreffenden Regelmässigkeiten aufweisen, in einer Polymerisation der Flüssigkeitsmoleküle ihren Grund haben. So erhöht in der Regel Verdoppelung des Molekulargewichts den Siedepunkt um ca. 100° (Aethylen siedet bei −105, Butylen bei −5, Oktylen bei 126, der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{32}$ bei 274); nun fällt in der Reihe Jod-, Brom-, Chlorwasserstoff der Siedepunkt und es wäre für Fluorwasserstoff demgemäss ein noch niedrigerer Siedepunkt zu erwarten (extrapoliert aus den Siedepunkten obiger Stoffe −25, −73, −100 etwa −120); während Fluorwasserstoff in Wirklichkeit bei +19,4°, also ca. 140° zu

hoch siedet. Vernon schliesst daraus auf eine zwischen H_2F_2 und H_4F_4 liegende Molekularformel des flüssigen Fluorwasserstoffs. — Aehnlich sollte man beim Wasser in Analogie zum Schwefelwasserstoff einen bei $-100°$ liegenden Siedepunkt erwarten; da er 200° höher liegt, so ist die Formel $(H_2O)_4$ wahrscheinlich. — Durch ähnliche Betrachtungen findet Vernon die Molekularformeln S_{12}, SO_2, $SOCl_2$, SO_3, $(H_2SO_4)_4$, $(SeO_2)_4$. — Besonders bemerkenswert ist, dass die Hydroxylverbindungen sämtlich sich nach diesen Betrachtungen stark polymerisiert ergeben; denn die Thioverbindungen, die SH anstatt OH enthalten, sieden 30° und mehr niedriger, als die entsprechenden Hydroxylverbindungen, während sonst allgemein Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel den Siedepunkt um 40—50° erhöht; ferner sieden viele Aether niedriger als die entsprechenden Alkohole (z. B. Methyläther bei $-23°$, Methylalkohol bei $+66°$), während sonst Substitution von Wasserstoff durch ein Alkyl den Siedepunkt steigert. Vgl. hiezu S. 272—275.

Die Siedekurven. Es ist leicht einzusehen, dass der im vorangehenden Abschnitt angestellte Vergleich der Siedepunkte verschiedener Verbindungen auf besonderen wissenschaftlichen Wert keinen Anspruch machen kann, weil der Siedepunkt sozusagen nur einen ganz zufälligen Punkt der Siedekurve (S. 64) bildet, und weil die für den Siedepunkt unter Atmosphärendruck gefundenen Regelmässigkeiten sich mehr oder weniger stark ändern werden, wenn man die Siedepunkte bei einem beliebigen anderen Punkte miteinander vergleicht.

Bezeichnen wir mit T_0' den absoluten Siedepunkt bei Atmosphärendruck einer als Normalsubstanz gewählten Flüssigkeit, mit T_0 ihren Siedepunkt bei einem beliebigen anderen Druck, so gilt nach Ramsay und Young (S. 66) für die Siedetemperatur T einer zweiten Flüssigkeit die Formel

$$T = T_0 A[1 + B(T_0 - T_0')];$$

zweifellos würde rationeller als der blosse Vergleich der Siedepunkte unter Normaldruck verschiedener Stoffe die Untersuchung der Frage sein, wie die Konstanten A und B von der Natur der miteinander verglichenen Stoffe abhängen; anstatt einzelner Siedepunkte würde man dann eben die Siedekurven in Betracht ziehen.

Die obige Formel, so gut sie bei nicht zu hohen Dampfdrucken stimmt, ist immerhin eine rein empirische und begreift nicht den kritischen Punkt in sich. Die Theorie der Siede- und Dampfdruckkurven von van der Waals (S. 232) hat zweifellos insofern ein entschiedenes Uebergewicht, als sie eine streng in sich abgerundete Weiterbildung von Anschauungen darstellt, welche durch die kritischen Erscheinungen nahegelegt werden und über den einzuschlagenden Weg könnten gar keine Bedenken obwalten, wenn ihre Folgerungen an der Erfahrung sich hinreichend bestätigten, wenn im besonderen wirklich die kritischen Daten eine sichere Berechnung der Siedekurven ermöglichten. Nun sahen wir bereits S. 238, dass dies nicht der Fall ist, dass vielmehr in gewissen Punkten die erwähnte Theorie offenbar reformbedürftig ist. Aus diesem Grunde würde es vielleicht doch zweckmässig sein, wenn man zunächst die bequem zu handhabende

Formel von Ramsay und Young ausgiebiger benutzte, um in die Beziehungen zwischen Siedekurve und chemischer Zusammensetzung tiefer einzudringen [1]).

Die kritischen Daten. Auf der anderen Seite kann es gar keinem Zweifel unterliegen, dass die kritischen Daten für jede chemisch charakterisierte Substanz von höchster Bedeutung sind, und dass die Aufgabe, ihre Beziehung zur Konstitution darzulegen, von fundamentaler Wichtigkeit ist. Leider ist das bisherige experimentelle Material weder sehr umfangreich, noch hinreichend sicher, indem die Angaben verschiedener Beobachter oft erheblich differieren. Aus diesem Grunde war die Ausbeute bis zur Zeit nur gering, und wir wollen uns mit der Besprechung einer von Guye und Heilborn unabhängig gefundenen Regel begnügen.

Im Einklange mit der Erfahrung (S. 238) kann man nach van der Waals das experimentell nur schwierig zu bestimmende kritische Volumen proportional der durch den kritischen Druck dividierten kritischen Temperatur setzen, d. h. proportional dem sogenannten „kritischen Koeffizienten" k

$$k = \frac{\vartheta_0}{\pi_0}.$$

Da nun aber nach den Erwägungen von S. 304 das kritische Molekularvolumen eine additive Eigenschaft ist, so muss es auch der kritische Koeffizient sein (Heilborn); anderseits ist der kritische Koeffizient, ebenso wie die Molekularrefraktion (S. 313), ein Maass des von den Molekülen tatsächlich eigenommenen Raumes, und da letzterer eine ausgesprochene additive Eigenschaft ist, so folgt auch hieraus, dass jener es ebenfalls ist (Guye) [2]).

In der Tat findet man, dass

$$k = \frac{\vartheta_0}{\pi_0} = 1{,}8\, MR$$

gesetzt werden kann, wenn man den kritischen Druck in Atmosphären zählt und die Refraktion R auf unendliche Wellenlänge (S. 309) bezieht; da diese Regel jedoch nur eine grobe Annäherung bildet (der Zahlenfaktor obiger Gleichung schwankt zwischen 1,6 und 2,2), so kann man ebenso gut mit den im Vergleich zu solchen Differenzen wenig verschiedenen Refraktionen für rotes Licht rechnen. Mit etwa dem gleichen Grade von Genauigkeit (d. h. auf ca. 10—20 %) kann man natürlich umgekehrt aus den S. 311 mitgeteilten Atomrefraktionen den kritischen Koeffizienten ermitteln.

---

[1]) Ein grosses Beobachtungsmaterial sammelt in Gemeinschaft mit seinen Schülern G. W. A. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen, 1893 ff. Basel bei Benno Schwabe.

[2]) Ann. chim. phys. [6] **21.** 206 (1890); Thèse Paris 1892.

Verdampfungswärme. Nach S. 63 besteht für die molekulare Verdampfungswärme die Beziehung

$$\lambda = RT^2 \frac{dlnp}{dT}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

oder umgeformt

$$\frac{\lambda}{T} = R \frac{dlnp}{dlnT} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Nach der Theorie von van der Waals (vgl. insbesondere S. 232) muss der rechts stehende Differentialquotient für korrespondierende Zustände gleichen Wert für alle Substanzen besitzen; da nun aber nach S. 305 beim Siedepunkt die Substanzen unter wenigstens annähernd vergleichbaren Umständen sich befinden, so folgt das Resultat, dass der Quotient von molekularer Verdampfungswärme und Siedepunkt in absoluter Zählung annähernd konstant sein muss (Regel von Trouton). Die folgende Tabelle[1]) illustriert die annähernde Gültigkeit obiger Regel:

Substanz	Gew. Verdampfungswärme	$T-273$	$\frac{\lambda}{T}$
Benzol	94,4	80,2	20,65
Toluol	86,8	110,8	20,61
m-Xylol	82,8	138,5	21,03
Pyridin	101,4	117	20,62
Wasser	536,6	100,0	25,64
Alkohol	216,5	78,2	28,09
Essigsäure	89,8	118,5	13,74
Methylformiat	110,1	31,8	21,45
Aethylformiat	94,4	54,3	21,13
Methylacetat	97,0	57,1	21,53
Propylformiat	90,2	80,9	22,38
Aethylacetat	88,1	77,15	21,93
Methylpropionat	89,0	79,7	21,99
Propylacetat	83,2	101,25	22,45
Aethylpropionat	81,8	99,2	22,22
Methylbutyrat	79,7	102,7	21,43
Methylisobutyrat	75,0	92,3	20,74

Die Substanzen, welche im Flüssigkeitszustand normale Molekulargrösse haben, liefern für den obigen Quotienten nur wenig um den Normalwert von 21 schwankende Zahlen; Substanzen, die im Gaszustand normale Dampfdichte besitzen, als Flüssigkeit aber sich assoziieren, wie Wasser und Alkohol (S. 274), liefern merklich höhere Werte (25,64

[1]) Nach den Messungen von Marshall und Ramsay, Phil. Mag. [5] 41. 38 (1896), und W. Longinine, Arch. sc. phys. nat. Genève 9. 5 (1900).

und 28,09). Essigsäure schliesslich, die auch als Gas Doppelmoleküle bildet, hat einen kleineren Wert des Quotienten (13,74); wenn man aber die Verdampfungswärme dieser Substanz auf normale Moleküle durch Addition von 80 (Wärmemenge, die bei der Dissoziation des gesättigten Dampfes in normale Moleküle verbraucht werden würde) reduziert, so folgt für den Quotienten 26,28, d. h. ein auf starke Assoziation auch im Flüssigkeitszustande hinweisender Wert [1]).

Schmelzpunkt. Bei der experimentellen Bestimmung des Schmelzpunkts verfährt man am besten in der Weise, dass man ein Thermometer mit der fein gepulverten Substanz umgibt und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt; infolge der latenten Schmelzwärme bleibt das Thermometer, zumal bei geeignetem Umrühren, längere Zeit, bis nämlich alles geschmolzen ist, bei einer bestimmten und genau messbaren Temperatur stehen, welche dem Schmelzpunkte entspricht. Auf diese Weise können, besonders bei Verwendung grosser Substanzmengen, sehr genaue Zahlen erhalten werden, wie ja auch der Nullpunkt der Thermometerskala mit Hinblick auf die grosse Genauigkeit gewählt worden ist, mit welcher der Schmelzpunkt des Wassers nach obiger Methode sich bestimmen lässt.

Eine zweite Methode, welche ebenfalls grosse Sicherheit der Bestimmung bietet, gleichzeitig aber die Anwendung erheblich geringerer Substanzmengen (10—20 g) ermöglicht, beruht auf der Erscheinung der Unterkühlung oder Ueberschmelzung. Während nämlich ein fester Körper bei seiner Schmelztemperatur unter allen Umständen flüssige Form annimmt, verzögert sich der umgekehrte Uebergang häufig in auffallender Weise und es bedarf eines äusseren Anlasses, damit die flüssige Substanz den ihrer Temperatur entsprechenden festen Zustand annimmt. Leitet man durch Reiben mit einem Glasstabe, sicherer noch durch Einbringen eines Stückchens der festen Substanz das Gefrieren der unterkühlten Flüssigkeit ein, so steigt infolge der latenten Schmelzwärme die Temperatur auf den Schmelzpunkt und zwar findet diese Einstellung der Temperatur mit grosser Präzision und Sicherheit statt, so dass man auf diesem Wege zu einer genauen Kenntnis jener gelangen kann (vgl. auch S. 260 ff.).

Sowohl die Methoden des Schmelzens wie des Erstarrenlassens grösserer Mengen Substanz liefern bis auf Hundertstelgrade übereinstimmende Zahlen und müssen nach einer eingehenden Untersuchung von Landolt [2]) über die Genauigkeit der Schmelzpunktsbestimmungen als die einzigen bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führen. Nichtsdestoweniger wird man in praxi weitaus am häufigsten,

---

[1]) Eine Ableitung der Regel von Trouton aus der Zustandsgleichung von Clausius findet sich bei Batschinski, Zeitschr. physik. Chem. **43.** 369 (1903).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 349 (1888); vgl. dazu auch R. v. Schneider, Zeitschr. physik. Chem. **22.** 225 (1897).

wenn man entweder wegen der doch nicht vollkommenen Reinheit der Substanz auf die äusserste Genauigkeit verzichtet oder aber nicht über hinreichende Mengen verfügt, um nach obigen Methoden operieren zu können, sich des bekannten einfachen Verfahrens bedienen, welches darin besteht, dass man ein Kapillarröhrchen, in welchem die Substanz sich befindet, an ein Thermometer befestigt und beide in ein gemeinsames Bad von Wasser, Oel, Parraffin oder Schwefelsäure taucht. Die Temperatur, die das Thermometer in dem Augenblicke anzeigt, in welchem die in festem Zustande undurchsichtige Masse eben durchsichtig zu werden beginnt, wird als der Schmelzpunkt notiert. In klarem Bade und bei günstiger Beleuchtung ist der Moment der Farbänderung in der Regel scharf zu erkennen, doch sind zuweilen, wenn die Substanz schon vor dem eigentlichen Schmelzen durchscheinende Beschaffenheit annimmt, Beobachtungsfehler von mehreren Graden möglich. In diesem Falle mag das Herabgleiten der schmelzenden Substanz nach einem tiefer gelegenen Teile des Kapillarröhrchens als Anzeichen der beginnenden Verflüssigung dienen; deutlicher wird dieser Moment durch eine von Piccard[1]) angegebene einfache Vorrichtung dem Auge sichtbar gemacht.

Von den Schmelzpunktsregelmässigkeiten der Elemente war schon S. 195 die Rede; bei den organischen Verbindungen ist eine von v. Baeyer[2]) angegebene Regel von allgemeinem Interesse, wonach in homologen Reihen die paaren Glieder von den unpaaren sich deutlich unterscheiden:

Reihe der Fettsäuren.

Normale	$C_2H_4O_2$	+ 16,7° Schmelzpunkt
	$C_3H_6O_2$	erstarrt bei — 21° nicht
	$C_4H_6O_2$	0°
	$C_5H_{10}O_2$	erstarrt bei — 16° nicht
	$C_6H_{12}O_2$	— 2°
	$C_7H_{14}O_2$	— 10,5°
	$C_8H_{16}O_2$	+ 16°
	$C_9H_{18}O_2$	+ 12°
	$C_{10}H_{20}O_2$	+ 30°
	$C_{16}H_{32}O_2$	+ 62°
	$C_{17}H_{34}O_2$	+ 59,9°
	$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69,2°

Bernsteinsäurereihe.

Normale Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$ . . .	180° Schmelzpunkt
Normale Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$ . . .	97°

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **8.** 687 (1875); vgl. auch Art. „Schmelzpunkt" in Fehlings Handwörterbuch (1890).

[2]) Ibid. **10.** 1286 (1877).

Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$ . . .	148°
α-Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$ . . .	103°
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$ . . .	140°
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$ . . .	106°
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$ . . .	127°
Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$ . . .	108°

Ausnahmslos hat in beiden Reihen das Glied mit einer unpaaren Anzahl von C-Atomen einen niedrigeren Schmelzpunkt, als das um ein C-Atom reichere. Bei der Bernsteinsäure fällt mit steigendem Molekulargewicht der Schmelzpunkt der Säuren mit unpaaren Kohlenstoffzahlen und steigt bei den Säuren mit paaren Kohlenstoffzahlen, und zwar so, dass die beiden Reihen einem gemeinsamen mittleren Werte zuzustreben scheinen.

Von sonstigen Regelmässigkeiten sei erwähnt: Bromverbindungen pflegen höher zu schmelzen als gleich gelagerte Chlorverbindungen, und Nitroverbindungen wieder höher als die korrespondierenden Brom- und Chlorverbindungen [1]). In der Pyroweinsäurereihe liegt der Schmelzpunkt umso höher, je mehr die Struktur der Säure von der normalen abweicht, d. h. je mehr Nebenketten aus der normalen sich gebildet haben, ein Resultat, welches sich auch so aussprechen lässt: der Schmelzpunkt steigt bei den Pyroweinsäuren mit der Zahl der Methylgruppen [2]). Von den isomeren Körpern der aromatischen Reihe haben die Derivate der Parareihe den höchsten Schmelzpunkt, doch trifft diese Regel z. B. nicht bei den Amiden der substituierten Benzolsulfonsäure zu [3]), auch nicht bei den Isomeren der Toluolsulfonamide, -anilide und -toluidide. Bei den Amiden von halogensubstituierten Benzolsulfonsäuren steigen die Schmelztemperaturen in der Parareihe um sehr nahe 20°, wenn ein Halogen durch das nächst schwerere ersetzt wird; es schmilzt nämlich die Chlorverbindung bei 143—144°, die Bromverbindung bei 160—166°, die Jodverbindung bei 183°. Auch bei den Chloriden der gleichen Reihe steigt vom Fluor bis zum Jod der Schmelzpunkt an, doch weniger regelmässig [4]). — Wegen einer Reihe weiterer Regelmässigkeiten vgl. die S. 323 zitierte Monographie.

Uebrigens darf ein Punkt, der für die oben besprochenen Fragen von hoher Bedeutung ist, nicht übersehen werden, wonach den Schmelzpunkten bisweilen und vielleicht häufiger, als man denkt, eine gewisse Zufälligkeit anhaftet. Viele feste Stoffe haben bekanntlich die Fähigkeit, in mehreren Modifikationen existenzfähig zu sein, die verschiedene physikalische Eigenschaften und speziell auch oft sehr verschiedene Schmelzpunkte besitzen (S. 98). Gerade bei organischen Verbindungen ist dieser Fall häufig und es ist keineswegs ausgeschlossen, dass die Allotropie (Polymorphie) eine ganz allgemeine Erscheinung ist, d. h.

[1]) Petersen, Ber. deutsch. chem. Ges. **7.** 59 (1874).
[2]) Markownikoff, Lieb. Ann. **182.** 340 (1876).
[3]) Beilstein, Handbuch **1.** 60 (1886).
[4]) Lenz, Ber. deutsch. chem. Ges. **12.** 582 (1879).

dass jeder feste Stoff in verschiedenen Modifikationen auftreten kann, wenn nur die äusseren Bedingungen des Druckes und der Temperatur entsprechend gewählt werden. Ist diese Vermutung richtig, so müsste beim Vergleich der Schmelzpunkte die Vorfrage entschieden werden, welche Modifikationen die vergleichbaren sind, und es wäre nicht ausgeschlossen, dass manche Ausnahmen der bisher erkannten Schmelzpunktregelmässigkeiten nur scheinbare und durch das Auftreten neuer Modifikationen veranlasste sind.

Wenn also auch bei anderen physikalischen Eigenschaften die Erkenntnis der zwischen ihnen und der Konstitution organischer Verbindungen obwaltenden Beziehungen erheblich weiter gediehen ist als beim Schmelzpunkt, so erscheint doch anderseits keine andere stoffliche Konstante, als gerade diese, in solchem Maasse geeignet, zur Charakterisierung eines chemisch definierten Körpers zu dienen. Die leichte und sichere Bestimmbarkeit des Schmelzpunktes, seine ungemeine Empfindlichkeit gegen fremde Beimischungen, sowie der glückliche Umstand, dass fremde Beimischungen ihn fast immer in demselben Sinne, nämlich erniedrigend (S. 144 und 174) beeinflussen, schliesslich die Grösse seiner Variationen selbst bei nur geringfügigen Aenderungen in der Zusammensetzung der Stoffe weisen ihm in der Tat unter den physikalischen Konstanten einen ganz hervorragenden Platz zu.

Innere Reibung. Nach der kinetischen Gastheorie (S. 214) ist bei Gasen und Dämpfen die innere Reibung der Weglänge der Moleküle direkt und letztere wiederum dem Querschnitte der Moleküle umgekehrt proportional; man kann also durch Messung der inneren Reibung von Gasen zu einem Maasse des von den Molekülen eingenommenen Raumes gelangen. Tatsächlich fand denn auch Loth. Meyer[1]) wenigstens angenäherte Proportionalität zwischen dem so bestimmten Volumen der Moleküle und den Koppschen Werten, die wir S. 304 ebenfalls als ein Maass des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes erkannt haben. Ein Vergleich der aus der Reibung erhaltenen Werte mit der Molekularrefraktion wäre von Interesse, weil diese Grösse nach S. 313 ebenfalls ein Maass des Volumens der Moleküle bildet.

Die innere Reibung von Flüssigkeiten ist zwar Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, ohne dass sich jedoch Regelmässigkeiten allgemeinerer Art ergeben hätten[2]). — Bemerkenswert ist der eigentümliche Einfluss, den Sauerstoff je nach seiner Bindungsweise wie bei anderen physikalischen Eigenschaften so auch bei der inneren Reibung aufweist[3]).

---

[1]) Wied. Ann. **7.** 497 (1879), **13.** 1 (1881), **16.** 394 (1882); vgl. auch Steudel, ibid. **16.** 369 (1882).

[2]) Vgl. darüber Ostwald, Allg. Chem. 2. Aufl. I 550 (1891).

[3]) Thorpe u. Rodger, Philosophical Transactions, London 1894 u. 1896; Zeitschr. physik. Chem. **14.** 361 u. **20.** 621.

Natürliche Drehung der Polarisationsebene. Während die Fähigkeit, unter dem Einflusse des Magnetismus (S. 317) optisch aktiv zu werden, eine allgemeine Erscheinung ist, besitzen nur ganz vereinzelt Stoffe bereits von sich aus das Vermögen, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Die natürliche Drehung ist wie die magnetische der Dicke der durchstrahlten Schicht proportional und variiert mit der Temperatur und der Wellenlänge des angewandten Lichtes. Gemessen wird die Drehung in den Polarisationsapparaten oder Polaristrobometern, die in ihrer einfachsten von Mitscherlich angegebenen Form aus zwei Nicolschen Prismen bestehen, welche vor und nach dem Einschalten der zu untersuchenden Substanz auf Dunkelheit eingestellt werden; man liest den Rotationswinkel entweder direkt am Teilkreise des Okulars ab oder kompensiert die Drehung durch keilförmige Quarze, die durch Vorschieben bis zu beliebiger Dicke eingeschaltet werden können (Soleil). Ferner sind zur grösseren Schärfe der Einstellung eine Anzahl Abänderungen vorgeschlagen und in Anwendung gebracht worden, von denen die sogenannten „Halbschattenapparate" zu wissenschaftlichen wie praktischen Zwecken wohl am meisten Eingang gefunden haben; das Prinzip, welches diesen Apparaten zu Grunde liegt, besteht darin, dass von der polarisierenden Vorrichtung das Gesichtsfeld nicht mit einem Lichtbüschel von gleicher Schwingungsebene, sondern mit zwei Lichtbüscheln erfüllt wird, deren Schwingungsebenen einen gewissen Winkel bilden, und dass man mit dem analysierenden Nicol auf Gleichgewicht der Helligkeit beider Felder einstellt, in welche das Gesichtsfeld dadurch geteilt erscheint [1]).

Die natürliche Zirkularpolarisation ist 1811 von Arago am Quarz entdeckt und später auch an vielen anderen Kristallen beobachtet worden; die Zirkularpolarisation flüssiger oder fester amorpher Stoffe wurde zuerst 1815 von Biot an Zuckerlösungen, in der Folge noch an sehr vielen Substanzen gefunden, die aber sämtlich Kohlenstoffverbindungen sind. Das Drehungsvermögen kristallisierter Stoffe rührt wahrscheinlich von ihrer molekularen Anordnung (Kristallstruktur) her, während dasjenige der organischen Verbindungen sicherlich eine den Molekülen an sich zukommende und durch ihre Konstitution bedingte Eigenschaft ist; hiefür spricht unter anderem, dass die aktiven organischen Verbindungen auch im Gaszustande die Polarisationsebene des Lichtes drehen, wie Biot (1819) und eingehender Gernez (1864) am Dampf des Terpentinöls nachwiesen. Wir werden uns demgemäss hier nur mit dem Drehungsvermögen der Kohlenstoffverbindungen zu beschäftigen haben.

Das Drehungsvermögen der organischen Verbindungen ist zunächst als analytisches Hilfsmittel von grosser praktischer Bedeutung geworden, und zwar lassen sich mittels desselben nicht nur die aktiven Stoffe direkt, wie z. B. Zucker in wässriger Lösung, bestimmen, sondern

---

[1]) Vgl. Näheres darüber Landolt, Optisches Drehungsvermögen org. Substanzen. II. Aufl. Braunschweig 1898.

unter Umständen, wie Landolt[1]) nachwies, auch inaktive in der Weise, dass man den Einfluss ihrer Gegenwart auf aktive Stoffe polaristrobometrisch ermittelt. Man charakterisiert eine aktive Substanz durch ihr „spezifisches Drehungsvermögen" $[\alpha]$; bedeutet α den für eine bestimmte Lichtart (z. B. D) und bei einer bestimmten Temperatur (z. B. 20°) gemessenen und in Kreisgraden ausgedrückten Drehungswinkel, l die Länge der durchstrahlten Schicht in Dezimetern, c die Anzahl Gramm, welche in 1 ccm der untersuchten Flüssigkeit (Lösung oder reiner Substanz) enthalten sind, so ist

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{\alpha}{lc}.$$

Das spezifische Drehungsvermögen von in Lösung untersuchten Stoffen variiert übrigens im allgemeinen mit der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration, so dass einer Angabe der Drehung auch Auskunft über diese Punkte beizufügen ist. Das Produkt von spezifischem Drehungsvermögen und Molekulargewicht nennt man „molekulares Drehungsvermögen".

Bei keiner anderen physikalischen Eigenschaft liegen die Beziehungen zur Konstitution so klar zu Tage, wie bei der optischen Drehung. Wie schon S. 295 auseinandergesetzt, sind (wenn wir von den noch wenig bekannten asymmetrischen Stickstoffverbindungen S. 299 absehen) nur solche Verbindungen aktiv, die ein oder mehrere „asymmetrische Kohlenstoffatome" besitzen, nämlich Kohlenstoffatome, deren vier Valenzen im Sinne der organischen Strukturchemie von vier unter sich verschiedenen Atomen oder Radikalen befriedigt werden. Allein die Existenz solcher Kohlenstoffatome bedingt keineswegs umgekehrt notwendig optische Aktivität, wie aus den folgenden Fundamentalsätzen über das polaristrobometrische Verhalten der organischen Verbindungen hervorgeht, die sich als unmittelbare Konsequenz der S. 295 entwickelten Anschauungen ergeben.

1. Im amorphen (festen, flüssigen oder gasförmigen) Zustande sind nur Verbindungen optisch aktiv, welche ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül enthalten.

2. Zu jeder optisch aktiven Substanz gehört ein Zwilling, welcher die Polarisationsebene des Lichtes gleich stark, aber im entgegengesetzten Sinne ablenkt; enthält die Verbindung nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, so besitzen die beiden Zwillinge die Drehung + A und − A; befinden sich aber mehrere, z. B. zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, im Molekül, so werden die Drehungen

A + B	− A − B
A − B	− A + B

betragen, wenn wir mit A und B die von jedem einzelnen der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome erzeugten Drehungen bezeichnen, und zwar sind je zwei der in der gleichen Horizontalreihe verzeichneten

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 21. 191 (1888).

Isomere Zwillinge, weil sie gleiche, aber dem Sinne nach entgegengesetzte Drehung besitzen. Enthält die Verbindung n asymmetrische Kohlenstoffatome, so beträgt offenbar die Zahl der optischen Isomere 2^n, von denen immer je zwei Zwillinge sind.

3. Umgekehrt aber brauchen durchaus nicht alle Verbindungen, in denen asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, optisch aktiv zu sein; es kann nämlich

a) das Drehungsvermögen sehr klein sein, so dass es sich einer sicheren Feststellung entzieht; da quantitative Beziehungen zwischen Stärke der Drehung und der Natur der vier verschiedenen Radikale, welche die Valenzen eines Kohlenstoffatoms sättigen, bisher kaum gefunden sind, so lässt sich im gegebenen Falle über den absoluten Betrag der Drehung nichts Sicheres aussagen;

b) innere Kompensation stattfinden; wenn in einem Molekül eine gerade Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome vorhanden ist, so kann es vorkommen, dass die Wirkungen der einzelnen sich genau neutralisieren und das Molekül als Ganzes inaktiv wird, falls nämlich zwei Kohlenstoffatome paarweise identisch sind. Dies ist der Fall bei der Weinsäure

$$(COOH)(H)(OH)C-C(OH)(H)(COOH),$$

die zwei identische, asymmetrische Kohlenstoffatome enthält; die möglichen Isomeriefälle sind offenbar

$+A+A$	$-A-A$	$+A-A$
Rechtsweinsäure	Linksweinsäure	Inaktive Weinsäure,

$+A-A$ und $-A+A$ entsprechen offenbar identischen Stoffen, die zufolge innerer Kompensation optisch inaktiv wird;

c) die betreffende Verbindung ein äquimolekulares Gemenge (racemisches Gemisch) der Rechts- und Linksverbindung sein. Dies ist z. B. bei der Traubensäure der Fall, welche kristallisiert und in Lösung ein äquimolekulares Gemenge der Rechts- und Linksweinsäure ist.

Zu einem solchen Gemenge gelangt man immer bei der synthetischen Darstellung von Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom aus inaktiven Stoffen; dies folgt mit Notwendigkeit daraus, dass die Synthese einer derartigen Verbindung auf die Substitution des Radikals d anstatt eines c in der Verbindung $Cabc_2$ hinausläuft, und dass wegen vollkommener Gleichwertigkeit der beiden von c eingenommenen Plätze keiner irgendwie bei der Substitution bevorzugt werden kann.

Zerlegung eines Gemenges optischer Isomere[1]. Es tritt also an den Experimentator die Aufgabe heran, das äquimolekulare Gemenge der Rechts- und Linksverbindung zu spalten; die synthetische Dar-

[1]) Näheres findet man bei van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig 1894, und besonders in dem ausführlichen, S. 333 erwähnten Werke Landolts.

stellung eines solchen Gemenges bietet im Vergleich zu den sonstigen Synthesen der organischen Chemie keine besonderen Schwierigkeiten, aber jene Spaltung bedarf eigenartiger Methoden. Das bei Zerlegung von physikalischen Gemischen übliche Verfahren der Trennung, das je nach den Umständen auf Verschiedenheiten des Schmelzpunktes, der Dampfspannung oder der Löslichkeit beruht, versagt hier vollständig, weil nach S. 296 die beiden Komponenten gleichen Schmelzpunkt, gleiche Dampfspannung und gleiche Löslichkeit besitzen. Die drei Methoden, die in diesem Falle zur Anwendung gekommen sind, verdankt man sämtlich Pasteur (1860); sie lassen sich kurz folgendermassen skizzieren:

α) Wenn man auf das Gemenge, dessen Komponenten wir mit + A und — A bezeichnen wollen, eine aktive Verbindung + B einwirken lässt, so wird sich ein Gemenge von B + A und B — A bilden; diese beiden Verbindungen sind nun aber nicht mehr Zwillinge und werden daher im allgemeinen mehr oder weniger grosse Verschiedenheiten des Schmelzpunktes, der Dampfspannung und der Löslichkeit aufweisen, so dass sie sich nach den gewöhnlichen Methoden trennen lassen. Setzt man aus jenen beiden so in reinem Zustande erhaltenen Verbindungen + A und — A in Freiheit, so ist die gewünschte Spaltung vollzogen.

So konnte Pasteur aus einer Lösung von mit Cinchonicin neutralisierter Traubensäure (äquimolekulares Gemenge von Rechts- und Linksweinsäure) das linksweinsaure Salz durch Kristallisation vom rechtsweinsauren trennen und aus den Salzen mit Leichtigkeit die freien Säuren gewinnen; die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung eines optisch aktiven Alkohols durch ein racemisches Gemisch einer aktiven Säure war für die beiden Komponenten dieses Gemisches merklich verschieden[1]).

β) Häufig werden die beiden Isomere von Organismen mit verschiedener Leichtigkeit umgewandelt; so beobachtete Pasteur, dass die Vegetation des Penicilliums in einer verdünnten Lösung von traubensaurem Ammoniak das rechtsdrehende Salz zerstört, während das linksdrehende übrig bleibt. — Da die betreffenden Organismen (bezw. die darin enthaltenen Enzyme) selber eine asymmetrische Struktur besitzen, so ist diese Methode im Prinzip mit der ersteren identisch.

γ) Bisweilen kristallisieren die Rechts- und Linksverbindungen gesondert in entgegengesetzt hemiedrischen Kristallen, die durch Auslesen voneinander getrennt werden können. Dies beobachtete Pasteur bei der Kristallisation des traubensauren Natriumammoniaksalzes. Häufig aber kristallisieren die beiden Isomere als Verbindung, wie es bei den Weinsäuren der Fall ist, die in äquimolekularer Lösung als Traubensäure miteinander verbunden ausfallen; dann versagt die Methode natürlich.

Um aus einer optisch aktiven Verbindung den optischen Antipoden herzustellen, kann oft folgendes Verfahren eingeschlagen werden. Häufig bildet sich

[1]) Marckwald u. Mc. Kenzie, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**. 2130 (1899).

bei Erwärmung einer optisch aktiven Verbindung allmählich von selbst das racemische Gemisch, das dann bei geeigneter Zerlegung sowohl die Rechts- wie die Linksverbindung liefert.

Quantitative Beziehungen. Die Erkenntnis, dass die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms die optische Aktivität bedingt, lässt die weitere Frage entstehen, welche Beziehungen zwischen der Natur der Radikale einerseits, welche die vier Valenzen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms sättigen, und zwischen Grösse und Sinn der Drehung anderseits vorhanden sind. Wenn Sicheres hierüber auch zur Zeit noch nicht bekannt ist, so lässt sich doch bereits einiges ganz allgemein über die Art der Beziehungen vorhersagen, die hier zu suchen sind.

Wir wollen mit e den numerisch ausdrückbaren Wert derjenigen Eigenschaft der Radikale bezeichnen, die für die optische Drehung massgebend ist; dann wird das Drehungsvermögen $[\alpha]$ der Verbindung durch die Werte e_1, e_2, e_3, e_4 bestimmt sein, welche jene Eigenschaft für die vier Radikale des asymmetrischen Kohlenstoffatoms annimmt, und der mathematische Ausdruck, welcher aus diesen Werten das Drehungsvermögen berechnen lässt, muss offenbar folgenden Bedingungen genügen:

1. er muss gleich Null werden, wenn zwei oder mehrere der vier e-Werte einander gleich werden; denn in diesem Falle wird eben die Asymmetrie und damit selbstverständlich auch die Drehung zerstört;

2. er muss gleich gross bleiben, aber das entgegengesetzte Vorzeichen annehmen, wenn man zwei e-Werte miteinander vertauscht; denn eine solche Vertauschung bedeutet ja weiter nichts, als dass man das Rechtsisomer in das Linksisomer verwandelt.

Durch einiges Probieren findet man leicht, dass Ausdrücke von der Form

$$(e_1 - e_2)\ (e_1 - e_3)\ (e_1 - e_4)\ (e_2 - e_3)\ (e_2 - e_4)\ (e_3 - e_4)$$

oder

$$ln\,\frac{e_1}{e_2}\ ln\,\frac{e_1}{e_3}\ ln\,\frac{e_1}{e_4}\ ln\,\frac{e_2}{e_3}\ ln\,\frac{e_2}{e_4}\ ln\,\frac{e_3}{e_4}$$

den obigen Bedingungen genügen; natürlich liessen sich solche Ausdrücke noch in grosser Zahl erfinden, doch dürften die beiden obigen die einfachsten sein. Uebrigens sind sie im Grunde identisch, denn man brauchte bei der Benützung des zweiten Ausdruckes ja nur log. e als die für das Drehungsvermögen massgebende Eigenschaft anzusehen, um zum ersten zu gelangen. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass es eine Eigenschaft der Atome oder Radikale gibt, die für das molekulare Drehungsvermögen nach folgendem Gesetze

$$M\,[\alpha] = (e_1 - e_2)\ (e_1 - e_3)\ (e_1 - e_4)\ (e_2 - e_3)\ (e_2 - e_4)\ (e_3 - e_4)$$

bestimmend ist. Freilich lässt sich a priori nicht die Frage entscheiden, ob die Werte von e ausser von der Natur des betreffenden Radikals nicht auch von der Natur der drei anderen Radikale abhängen, die das

asymmetrische Kohlenstoffatom konstituieren, d. h. ob nicht eine gegenseitige Beeinflussung stattfindet; im letzteren Falle würde das Problem sich komplizieren, insofern als dann in den e-Werten jener (übrigens vermutlich nicht allzu bedeutenden) Beeinflussung numerisch Rechnung getragen werden müsste.

Von Guye[1]), dem wir obige Betrachtungen verdanken, ist vermutet worden, dass für die Grösse des Drehungsvermögens das Produkt aus Masse des Radikals und seinem Abstand vom Mittelpunkte des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, oder, da man letzteren annähernd konstant setzen könne, einfach die Masse des Radikals massgebend sei. Es würde also die molekulare Drehung

$$M[\alpha] = (m_1 - m_2)\,(m_1 - m_3)\,(m_1 - m_4)\,(m_2 - m_3)\,(m_2 - m_4)\,(m_3 - m_4)$$

sein, worin die m-Werte entweder den Gewichten der vier Radikale direkt proportional sind oder wenigstens umso grösser werden, je grösser man die Gewichte macht; doch hat die Erfahrung diese Hypothese nicht bestätigt.

Absorption des Lichtes. Fällt monochromatisches Licht, d. h. Licht von einer bestimmten Wellenlänge, senkrecht auf eine absorbierende Schicht von der Dicke d, so wird ein Teil des Lichtes zur Erwärmung der durchstrahlten Substanz verwendet und geht so durch Absorption verloren. Das Grundgesetz der Absorption lautet, dass die Intensität des austretenden Lichtes J' derjenigen des eintretenden J proportional ist, und dass, wenn γ einen der absorbierenden Substanz eigentümlichen Zahlenfaktor bedeutet, die Beziehung besteht

$$J' = J\,(1 - \gamma)^d;$$

der Absorptionskoeffizient γ variiert mit der Wellenlänge des Lichtes; um diese Variation zu erkennen, bestrahlt man die absorbierende Substanz am besten mit weissem Lichte und zerlegt das austretende Licht mit Hilfe eines Spektralapparates (vgl. auch S. 200).

Wegen der Konstruktion der Spektralapparate muss auf die Handbücher der Physik verwiesen werden[2]); es sei nur erwähnt, dass die für den Laboratoriumsgebrauch konstruierten Apparate auf der dispergierenden Kraft durchsichtiger Stoffe, speziell des Glases, beruhen und demgemäss Refraktionsspektra liefern, dass man aber neuerdings bei wissenschaftlichen Untersuchungen sehr häufig die Spektra durch Diffraktion der Gitter erzeugt, welche Methode wegen der Regelmässigkeit und Stärke der Dispersion und weil sie von den störenden Absorptionserscheinungen des Glases befreit werden kann (Reflexionsgitter), besonders bei Untersuchung des infraroten und des ultravioletten Teiles des Spektrums ausserordentliche Vorteile bietet und häufig die allein anwendbare ist. Zur Untersuchung der ultravioletten Strahlen

[1]) Compt. rend. **110**. 744 (1890); ausführlich Thèse Paris (1891); vgl. ferner das S. 333 zitierte Werk von Landolt.

[2]) Vgl. auch die Monographien über Spektralanalyse von Kayser (Berlin 1883; neue Auflage im Erscheinen begriffen) und H. W. Vogel (Berlin 1886); ferner die S. 200 erwähnte Literatur.

bedient man sich der Photographie, man kann aber auch durch Fluoreszenz die ultravioletten Strahlen in sichtbare verwandeln. Zur Untersuchung des infraroten Teiles des Spektrums hat man vornehmlich die von den infraroten Strahlen ausgeübten Wärmewirkungen (Thermosäule, Bolometer, Radiometer) verwendet.

Man unterscheidet folgende Arten der Absorption:

1. sie nimmt stetig mit der Wellenlänge des Lichtes zu oder ab — einseitige Absorption. Meistens findet eine Zunahme der Absorption mit abnehmender Wellenlänge statt, d. h. das violette Ende des Spektrums wird stärker absorbiert als das rote;

2. sie zeigt im Spektrum ein Minimum und eine stetige Zunahme nach beiden Seiten — zweiseitige Absorption;

3. sie weist abgeflachte Maxima auf; das Spektrum erscheint dann von Absorptionsbanden durchzogen;

4. sie weist scharfe Maxima auf; das Spektrum erscheint dann von Absorptionslinien durchzogen.

Letztere Art der Absorption, die bei weitem am meisten charakteristisch ist, findet man besonders bei glühenden Gasen.

Da die Absorptionsfähigkeit der Stoffe in so ausserordentlichem Maasse und so ungemein mannigfaltig mit ihrer Natur variiert, wie kaum eine andere Eigenschaft, so scheint sie neben der Lichtemission in erster Linie dazu berufen zu sein, uns über den molekularen Bau der Stoffe Aufschluss zu liefern. Allein die bisher auf diesem Gebiete erzielten Erfolge entsprechen keineswegs diesen Erwartungen. Wir kennen unzählige Beispiele dafür, dass mit einer nur relativ geringen Aenderung der Molekularstruktur, eine durchgreifende Aenderung der Absorptionsfähigkeit verbunden ist; allein von den Gesetzen, zufolge denen dies geschieht, kennen wir nicht einmal die allgemeinen Züge. Lösen wir z. B. durch Temperaturerhöhung den lockeren Zusammenhalt der Moleküle N_2O_4 — Stickstoffdioxyd — und lassen sie in die einfacheren Moleküle NO_2 zerfallen, so erhalten wir bei nur äusserst geringfügiger Aenderung des chemischen Verhaltens aus einem schwach gelb ein dunkel rotbraun gefärbtes Gas, welches in den Gang eines Lichtstrahles eingeschaltet das Spektrum mit einer Unzahl Absorptionslinien durchzieht. Selbst bei ungeänderter Molekulargrösse kann die Absorption stark variieren; löst man Jod in Schwefelkohlenstoff und in Aether auf, so erhält man im ersten Falle violett, im zweiten rotbraun gefärbte Lösungen, welche jedoch beide das Jod den Siedepunktsbestimmungen zufolge in der Molekulargrösse J_2 enthalten. Freilich ist nicht ausgeschlossen, dass die verschiedene Farbe durch Reaktion mit dem Lösungsmittel, nämlich durch Bildung von Molekülen, bestehend aus $J_2 + n$ Molekülen des Lösungsmittels, verursacht ist. Derartige Fälle, dass die Absorption gelöster Stoffe mit der Natur des Lösungsmittels mehr oder weniger stark variiert, sind übrigens nichts Seltenes; im allgemeinen, aber keineswegs immer, rücken die Absorptionsstreifen umso weiter nach Rot, je stärker die brechende Kraft des Lösungsmittels ist.

Am eingehendsten ist bisher die Absorption in Lösung befindlicher organischer Verbindungen untersucht worden, wobei sich einzelne bemerkenswerte Regelmässigkeiten ergaben, was den Einfluss von Substitutionen auf die Lage der Absorptionsstreifen anlangt[1]). Hienach bewirkt Einführung von Hydroxyl, Methyl, Oxymethyl, Karboxyl, Phenyl und den Halogenen eine Verschiebung nach Rot, Einführung der Nitro- oder Amidogruppe, sowie Wasserstoffaddition eine solche nach Violett, doch scheinen diese Regeln nicht ausnahmslos zu gelten; aus Gründen, die wir im folgenden Abschnitt kennen lernen werden, nennt man die erstgenannten Gruppen „bathochrom", die letzteren „hypsochrom". Die Verschiebungen sind bei chemisch verwandten Gruppen im allgemeinen umso stärker, je grösser das Molekulargewicht des eingeführten Radikals ist, also bei Jod grösser als bei Brom, bei Phenyl grösser als bei Methyl. Als brauchbares Lösungsmittel erwies sich konzentrierte Schwefelsäure, das die schärfsten Farbreaktionen gibt.

Theorie der Farbstoffe. Da die Farbe einer Substanz bekanntlich von ihrer auswählenden Absorption herrührt, so geben, wie von M. Schütze[2]) gezeigt wurde, die für die Lichtabsorption aufgefundenen Regelmässigkeiten zu einigen interessanten Bemerkungen über die organischen Farbstoffe Anlass. Die Mischung aller Farben des Sonnenspektrums erscheint aus dem Grunde weiss, weil zu jeder einzelnen derselben eine gleich starke komplementäre existiert, die miteinander gemischt in unserem Auge die Weissempfindung erzeugen. Wird daher aus dem Spektrum eine Farbe durch Absorption ausgelöscht, so erscheint die durchstrahlte Schicht in ihrer Komplementärfarbe. Folgende sind die komplementären Farbenpaare:

Violett	Grüngelb
Indigo	Gelb
Cyanblau	Orange
Blaugrün	Rot
Grün	Purpurn.

Sehr viele farblose Substanzen besitzen Absorptionsbanden im Ultraviolett; durch Einführung bathochromer Gruppen werden sie sich nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums verschieben und es wird zunächst durch Eintritt einer Bande in das sichtbare Spektrum Violett ausgelöscht werden, wodurch die Substanz eine grüngelbe Färbung erhält. Beim weiteren Vorrücken der Bande nach Rot zu wird sich die Farbe sukzessive in Gelb, Orange, Rot, Purpurn und

---

[1]) G. Krüss u. Oeconomides, Ber. deutsch. chem. Ges. **16.** 2051 (1883); Krüss, ibid. **18.** 1426 (1885); Zeitschr. physik. Chem. **2.** 312 (1888); E. Kock, Wied. Ann. **32.** 167 (1887); E. Vogel, ibid. **43.** 449 (1891); M. Schütze, Zeitschr. physik. Chem. **9.** 109 (1892); G. Grebe, ibid. **10.** 674 (1892); Hartley u. Dobbie, Trans. Chem. 1899, p. 640.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **9.** 109 (1892).

hierauf, wenn die Absorptionsbande von Grün nach Grüngelb rückt in Violett ändern; weitere Verschiebung im gleichen Sinne lässt die Farben Indigo, Cyanblau, Blaugrün, Grün entstehen, und wenn die Bande in das infrarote Spektrum rückt, würde der Körper wieder farblos werden. Diese einfachste Reihenfolge wird man jedoch aus dem Grunde nur selten beobachten, weil gewöhnlich neue Banden, noch ehe die erste das Spektrum durchwandert hat, aus dem Ultraviolett hineinrücken, wodurch natürlich gewisse Komplikationen entstehen.

Einführung „hypsochromer" Gruppen wirkt in entgegengesetztem Sinne, wie die der „bathochromen"; erstere erzeugen somit eine Erhöhung, letztere eine Vertiefung des Farbentons, was den Anlass zu jenen Benennungen gab. Da die hypsochromen Gruppen immerhin zu den Ausnahmefällen gehören, so kann man den Satz aufstellen, dass die einfachsten Farbstoffe grünlichgelb bis gelb sind, und dass mit zunehmendem Molekulargewicht die Farbe in Orange, Rot, Violett, Blau, Grün übergeht. Diese Regel ist in der Tat schon rein empirisch von Nietzki (1879) aufgefunden worden; sie gilt nicht ganz allgemein, weil infolge zweierlei Umstände Störungen eintreten können, indem nämlich entweder die eingeführten Gruppen, die das Molekulargewicht der Substanz vergrössern, die Absorptionsbande nach Violett verschieben, d. h. hypsochrom wirken, oder aber, indem durch die Existenz mehrerer Banden im Gebiet des sichtbaren Spektrums Komplikationen entstehen können.

Von Interesse ist die Bemerkung Schützes, dass auch bei analogen Elementen Erhöhung des Atomgewichts eine Vertiefung der Farbe zur Folge hat, wofür die Reihe des farblosen Fluors, des grüngelben Chlors, des rötlichen Bromdampfes und des violetten Joddampfes eine hübsche Illustration bildet.

Die Erfahrung lehrt ferner, dass die Farbe vieler organischen Farbstoffe durch die Gegenwart gewisser Gruppen im Molekül, z. B. die der Azoderivate durch die Gegenwart der Azogruppe, bedingt wird; es liegt also die Vermutung nahe, dass jene Gruppen gleichsam die Träger der Lichtabsorption im Molekül sind, und dass die Aenderung der Farbe infolge von Substitutionen durch eine Beeinflussung erzeugt wird, welche die substituierten Gruppen auf die farberzeugende ausüben. O. N. Witt[1]), der diese Anschauung zuerst entwickelte, bezeichnet die farberzeugenden Gruppen als „Chromophore"; da diese Beeinflussung jedenfalls umso stärker sein wird, je näher die eingeführte Gruppe dem Chromophor räumlich gelagert ist, so eröffnet diese Theorie interessante Perspektiven auf eine Abschätzung der gegenseitigen Entfernung der Gruppen im Molekül mittels spektroskopischer Untersuchung. Tatsächlich konnte Schütze in seiner mehrfach erwähnten Arbeit durch spektroskopische Untersuchung einer Anzahl Azofarbstoffe nachweisen, dass die durch die Strukturformeln gegebene

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9. 522 (1876).

Entfernung der Atome, wenigstens im grossen und ganzen, ihren auf dem angedeuteten Wege geschätzten Abständen entsprechen.

Interessante Nutzanwendungen der vorstehenden Theorie findet man bei Wallach (Gött. Nachr. 1896, Heft 4), der die Kombinationen

C=CH . CO und C=CHCOCH=C

als Chromophore erkannte.

Fluoreszenz. Nach den Untersuchungen von C. Liebermann[1]) und von R. Meyer[2]) ist auch die ziemlich singuläre Eigenschaft deutlicher Fluoreszenz an die Existenz gewisser Atomgruppen im Molekül, der Fluorophore, geknüpft; solche Gruppen sind besonders gewisse sechsgliedrige, meist heterocyklische Ringe, wie der Pyron-, Azin-, Oxazin-, Thiazinring, ferner die im Anthracen und Acridin enthaltenen Atomringe. Ebenso wie bei der Farbe (s. o.), ist die Natur der benachbarten Atomgruppierung von massgebendem Einfluss auf die Wirkung des Fluorophors.

Kristallform. Die Beziehungen zwischen Kristallform und molekularem Bau sind noch wenig erforscht, und es beschränkt sich der bisherige Befund auf einzelne Regelmässigkeiten, die von Groth[3]) für die Aenderung ermittelt worden sind, welche durch Substitution gewisser Radikale bei den Achsenverhältnissen erzeugt werden. In der Mineralogie bezeichnet man diese Erscheinung als „Morphotropie".

Dass die optische Isomerie sich in festem Zustande durch eine rechts- und linkshemiedrische (bezw. tetartoedrische) Kristallform zeigt, wurde bereits erwähnt (S. 82 und 336); dieselbe ist zweifellos, wie das optische Drehungsvermögen eine Folge des asymmetrischen Baues der Moleküle. Allein es kann eine derartige Flächenbildung auch auftreten, wenn der Bau des Moleküls keine Asymmetrie bietet; in solchen Fällen wird sie höchst wahrscheinlich durch eine asymmetrische Anordnung der Moleküle im Kristall erzeugt. Die Hemiedrie kann also, genau wie das Drehungsvermögen kristallisierter Stoffe (S. 334), zweierlei ganz verschiedene Ursachen haben, von denen die eine (mehr chemische) durch die Anordnung der Atome im Molekül, die zweite (mehr physikalische) durch die Anordnung der Moleküle im Kristall bedingt wird. Beide Ursachen geben Anlass zu einer räumlichen Isomerie; durch Uebergang in den flüssigen oder gasförmigen Zustand wird die Isomerie im letzteren Fall zerstört, nicht aber im ersteren.

Eine interessante Statistik, die einen von Buys-Ballot 1846 aufgestellten Satz illustriert, wonach chemisch einfach zusammengesetzte Stoffe mit Vorliebe regulär oder hexagonal, d. h. in einfachen Formen kristallisieren, gibt Retgers (Zeitschr. physik. Chem. **14.** 1, 1894):

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **18.** 913 (1880).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **24.** 468 (1897).

[3]) Pogg. Ann. **141.** 31 (1876); vgl. auch Hintze, Zeitschr. Kryst. **12.** 165 (1887), Retgers, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 193 (1890).

Von 40 einatomigen Substanzen (Elementen) sind:

regulär	50 %
quadratisch	5 „
hexagonal	35 „
rhombisch	5 „
monoklin	5 „
triklin	0 „

Also: regulär und hexagonal 85 %, alle übrigen Systeme 15 %.

Von 67 zweiatomigen Substanzen sind:

regulär	68,5 %
quadratisch	4,5 „
hexagonal	19,5 „
rhombisch	3,0 „
monoklin	4,5 „
triklin	0,0 „

Also: regulär und hexagonal 88 %, alle übrigen Systeme 12 %.

Von 63 dreiatomigen Substanzen sind:

regulär	42,0 %
quadratisch	19,0 „
hexagonal	11,0 „
rhombisch	23,5 „
monoklin	3,0 „
triklin	1,5 „

Also: regulär und hexagonal 53 %, alle übrigen Systeme 47 %.

Von 20 vieratomigen Verbindungen sind:

regulär	5 %
quadratisch	5 „
hexagonal	35 „
rhombisch	50 „
monoklin	5 „
triklin	0 „

Also: regulär und hexagonal 40 %, alle übrigen Systeme 60 %.

Von 50 fünfatomigen Substanzen sind:

regulär	12 %
quadratisch	6 „
hexagonal	38 „
rhombisch	36 „
monoklin	6 „
triklin	2 „

Also: regulär und hexagonal 50 %, alle übrigen Syteme 50 %.

Von 673 mehratomigen, anorganischen Verbindungen sind:

regulär	5,8 %
quadratisch	7,0 „
hexagonal	14,6 „
rhombisch	27,3 „
monoklin	37,3 „
triklin	8,0 „

Also: regulär und hexagonal 20,4 %, alle übrigen Systeme 79,6 %.

Von 585 organischen Substanzen sind:

regulär	2,5 %
quadratisch	5,0 „
hexagonal	4,0 „
rhombisch	33,0 „
monoklin	47,5 „
triklin	7,0 „

Also: regulär und hexagonal 6,5 %, alle übrigen Systeme 93,5 %.

Systematik der physikalischen Eigenschaften. Am Schlusse dieses Kapitels, dessen Raum leider nur eine knappe Uebersicht über ein weites und mit Vorliebe behandeltes Gebiet der Forschung zu geben gestattete, mögen einige zusammenfassende Bemerkungen über seinen teilweise sehr heterogenen Inhalt ihre Stelle finden.

Eine grosse Anzahl physikalischer Eigenschaften erwies sich mehr oder weniger ausgesprochen additiv, d. h. der Wert der betreffenden Eigenschaft liess sich so berechnen, als ob die Verbindung ein Gemisch ihrer Elemente bildete, ohne dass die Eigenschaften der letzteren eine Veränderung erfahren hätten: wir konnten also die Eigenschaft der Verbindung aus der ihrer Komponenten in genau der

gleichen Weise berechnen, wie es bei vielen Eigenschaften physikalischer Gemische (S. 106 und 108) der Fall war. Deutlicher ausgeprägt, als überall anders, zeigt sich ein derartiges Verhalten, wie bereits in einem früheren Kapitel (S. 181) besprochen wurde, bei den spezifischen Wärmen der festen Salze; aber auch viele Eigenschaften organischer Verbindungen, wie Volumen, Refraktion, Magnetismus, Verbrennungswärme u. s. w., sind mehr oder weniger deutlich additiv. Eine Anzahl dieser Eigenschaften hatte das gemeinsam, dass ihre Zahlenwerte das Maass für das von den Molekülen selber eingenommene Volumen lieferten; es liess sich so auf ganz verschiedenen Wegen der Satz ableiten, dass jene Grösse sich oft nahe als die Summe der von den Atomen tatsächlich erfüllten Volumina berechnen lässt.

In einzelnen Fällen stimmen die Zahlenwerte, die man für die Eigenschaft des Elementes aus den Verbindungen abgeleitet hat, überein mit denen, die das Element im freien Zustande tatsächlich aufweist; dies trifft zu z. B. für die spezifische Wärme der festen Elemente, für das Atomvolumen und die Atomrefraktion des Chlors, nicht aber für die Atomrefraktion des Sauerstoffs. Aehnlich sahen wir bei den isomorphen Gemischen (S. 123), dass in einzelnen Fällen das spezifische Volumen eines Salzes im Mischkristalle ebenso gross ist wie im freien Zustande, in anderen nicht.

Allein ebensowenig wie die Eigenschaften physikalischer Gemische streng additiv sind, ebensowenig sind es die der Verbindungen; ja, die Abweichungen vom einfach additiven Verhalten sind in der Regel hier viel ausgesprochener als dort. Dies kann nicht wundernehmen, denn die gegenseitige Beeinflussung der Eigenschaften wird doch viel geringer sein bei der blossen Vermengung der Moleküle, welcher Vorgang ja ein physikalisches Gemisch entstehen lässt, als wenn die Atome sich zu einer chemischen Verbindung verketten.

Die Art der Beeinflussung der Atome in der Verbindung wird zunächst abhängen von der Art ihrer Verkettung, d. h. von der Konstitution und Konfiguration der Verbindung. Eigenschaften, bei denen eine derartige Beeinflussung deutlich erkennbar ist (sehr genaue Messungen werden sie wohl überall hervortreten lassen), nennt man nach dem Vorgange von Ostwald[1]), der sich um die Systematik der physikalischen Eigenschaften ein hohes Verdienst erworben hat, „konstitutive". Ein Beispiel einer hervorragend stark konstitutiven Eigenschaft ist die Lichtabsorption, ferner die optische Aktivität, der Schmelzpunkt u. s. w. Die Erkenntnis übrigens, wie im gegebenen Falle sich der Einfluss der Konstitution äussert, ist bei den verschiedenen Eigenschaften sehr verschieden weit, und zwar meistens nur bis zum geringen Grade gediehen.

Es erscheint mir übrigens noch nicht als ganz sicher ausgemacht, dass allein der Einfluss der Konstitution es ist, welchem die Ab-

[1]) Ostwald, All. Chem. 2. Aufl. I 1121 (1891).

weichungen vom einfach additiven Verhalten zuzuschreiben sind; es wäre sehr wohl möglich, dass auch die Moleküle als Ganzes sich gegenseitig in ihrem Verhalten beeinflussen, wofür mancherlei Erfahrungen bei den physikalischen Gemischen sprechen. Es wirken eben ausser den Kräften von Atom zu Atom noch solche von Molekül zu Molekül; durch Untersuchung der Substanzen im Gaszustande kann man freilich die letzteren wohl völlig eliminieren.

Eine dritte Gattung von Eigenschaften hängt weder von der Natur der Atome im Molekül noch von der Art ihrer Verkettung, sondern nur vom Gesamtgewichte des Moleküls ab; derartige von Ostwald als „kolligative" bezeichnete Eigenschaften haben wir im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmung (S. 249) kennen gelernt, indem auf ihnen die Methoden zur Ermittlung des relativen Gewichtes der Moleküle beruhen [1]).

VI. Kapitel.

Dissoziation der Gase.

Abnorme Dampfdichten. Nachdem wir in einem früheren Kapitel (S. 249) die Methoden kennen gelernt haben, welche die Bestimmung des Molekulargewichts von gasförmigen und gelösten Stoffen ermöglichen, mögen in diesem und den beiden folgenden Kapiteln einige Schlussfolgerungen besprochen werden, zu denen die nach obigen Methoden erhaltenen experimentellen Resultate nötigen, und welche demgemäss den Molekularzustand gasförmiger und gelöster Stoffe betreffen.

In einigen, allerdings nicht sehr zahlreichen Fällen stiess man frühzeitig auf Dampfdichten, die zu einem Werte des Molekulargewichtes führten, welcher mit der nach allen Analogien wahrscheinlichen chemischen Formel in grellem Widerspruch stand. Der Dampf des Salmiaks besitzt eine fast um die Hälfte kleinere Dichte, als sich aus der Formel NH_4Cl berechnet, derjenige des Ammoniumkarbaminats gar nur den dritten Teil der Dichte, die er der Formel NH_2COONH_4 gemäss haben müsste; Essigsäuredampf hingegen ist bei niederen Temperaturen sehr erheblich dichter, als es der Formel CH_3COOH entspricht u. s. w.

Der Gedanke lag nahe, dass Avogadros Regel trotz dieses unerwarteten Verhaltens auch hier anwendbar wäre, und dass die abnormen Dampfdichten in einem abnormen Molekularzustand ihre Erklärung fänden; so sprachen denn auch fast gleichzeitig Cannizzaro (1857), Kopp (1858) und Kekulé (1858) die Vermutung

[1]) Additive Eigenschaften geben gar keinen Anhalt zur Bestimmung des Molekulargewichts, weil sie (wie z. B. die spezifische Wärme fester Salze) von einer Aenderung der Molekulargrösse nicht beeinflusst werden (vgl. auch S. 181); konstitutive Eigenschaften können jedoch zuweilen als akzessorisches Element bei jener Bestimmung dienen.

aus, dass die zu kleinen Dampfdichten auf einen mehr oder weniger vollständigen Zerfall zurückzuführen seien, und im Sinne dieser Anschauung konnte Kopp in der Tat in vielen Fällen nachweisen, dass die Verringerung der Dampfdichte nach Massgabe der durch den Zerfall bedingten Vermehrung der Molekülzahl erfolgt. Salmiak besitzt nur wenig mehr als die Hälfte, weil er fast vollständig in $NH_3 + HCl$, Ammoniumkarbaminat nur ein Drittel der Dampfdichte, weil es in $2\,NH_3 + CO_2$ gespalten ist u. s. w. Im Sinne der gleichen Anschauung muss man ferner schliessen, dass Essigsäuredampf sich teilweise polymerisiert, dass also neben den einfachen Molekülen kompliziertere Moleküle in grösserer Menge vorhanden sind.

Die Entscheidung dieser Frage, deren Wichtigkeit der wissenschaftlichen Welt vollkommen einleuchtete, wurde alsbald mit den verschiedensten Hilfsmitteln angestrebt, und in Kürze war ein reichhaltiges experimentelles Material beisammen, welches überzeugend und unwiderleglich zu Gunsten der Anwendbarkeit der Regel von Avogadro auch auf die abnormen Dampfdichten sprach. Insbesondere wurde der Nachweis geführt, dass man nicht nur in den betreffenden Gasen die Gegenwart der Zersetzungsprodukte an ihrem physikalischen und chemischen Verhalten nachweisen, sondern dieselben durch freie Diffusion auch wenigstens zum Teil voneinander trennen konnte.

Dissoziation. Den mehr oder weniger vollständigen Zerfall eines Moleküls in einfachere Bestandteile oder Dissoziationsprodukte wollen wir mit St. Claire Deville[1]), welcher sich um die Erforschung dieser für die Auffassung der chemischen Vorgänge fundamentalen Erscheinungen im höchsten Maasse verdient gemacht hat, als Dissoziation bezeichnen; obwohl die eingehendere Betrachtung der Dissoziationserscheinungen, welche zur Klasse der sogenannten umkehrbaren chemischen Reaktionen gehören, und die theoretische Ableitung der Dissoziationsgesetze, welche einen durch Einfachheit ausgezeichneten Spezialfall der allgemeinen Reaktionsgesetze bilden, erst in der „Verwandtschaftslehre“ und „Thermochemie“ (Buch III und IV) erfolgen kann, so mögen doch schon hier einige zum Verständnis des folgenden notwendige Bemerkungen über die Dissoziation der Gase ihre Stelle finden.

Dissoziationsgrad. Die Dissoziation ist eine chemische Reaktion, welche ein komplizierteres Molekül in einfachere Bestandteile spaltet, und führt demgemäss stets zu einer Vergrösserung der Molekülzahl. Der von einer bestimmten Gasmasse auf die Wände ihres Gefässes ausgeübte Druck wird also ceteris paribus umso grösser sein, je mehr neue Molekülgattungen aus dem ursprünglichen Molekül sich bilden

[1]) Sur la dissociation ou la décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur. Compt. rend. 45. 857 (1857). Die von Fr. Mohr vorgeschlagene Bezeichnung „Thermolyse“ ist nicht in Gebrauch gekommen.

und je weiter der Zerfall des letzteren vorgeschritten ist, und im gleichen Verhältnis muss die Dichte der Gasmasse abnehmen, wenn wir sie nicht auf konstantem Volumen, sondern unter konstantem Druck erhalten.

Bezeichnen wir mit δ diejenige Dampfdichte, die wir beobachten würden, wenn keine Dissoziation stattfände, und mit Δ die wirklich beobachtete; es muss also Δ immer kleiner als δ sein. Die Anzahl der Moleküle, in die das ursprüngliche Molekül zerfällt, betrage n; bei der Dissoziation des Joddampfes z. B.

$$J_2 = J + J$$

ist also $n = 2$, und bei derjenigen des Ammoniumkarbaminats

$$NH_4COONH_2 = NH_3 + NH_3 + CO_2$$

ist $n = 3$. Wäre die Dissoziation vollständig, so würde Δ den n^{ten} Teil von δ betragen; im allgemeinen wird also Δ zwischen δ und $\frac{\delta}{n}$ liegen.

Der dissoziierte Bruchteil der Gasmasse oder der Dissoziationsgrad betrage α; der nicht dissoziierte ist demgemäss $1 - \alpha$, d. h. unter 100 Molekülen sind 100 α dissoziiert und haben $100 n \alpha$ neue Moleküle geliefert, während 100 $(1 - \alpha)$ unzerlegt geblieben sind. Durch die Dissoziation ist also die Molekülzahl von

$$100 \text{ auf } 100 n \alpha + 100 (1 - \alpha) = 100 [1 + (n - 1) \alpha]$$

gestiegen und im gleichen Verhältnis hat die Dampfdichte abgenommen:

$$\frac{1}{1 + (n - 1) \alpha} = \frac{\Delta}{\delta}.$$

Der Dissoziationsgrad α berechnet sich somit zu

$$\alpha = \frac{\delta - \Delta}{(n - 1) \Delta};$$

wird $\Delta = \frac{\delta}{n}$, so wird der Dissoziationsgrad $\alpha = 1$, wir haben vollständige Dissoziation; wird $\Delta = \delta$, so wird $\alpha = 0$, d. h. es findet keine Dissoziation statt.

Erfahrungsgemäss ändert sich der Dissoziationsgrad mit Temperatur und Druck, und zwar wächst er infolge von Temperaturerhöhung und sinkt infolge von Druckerhöhung; es spricht sich dies darin aus, dass Sinken der Temperatur und Steigerung des Druckes die Dampfdichte Δ dem Werte von δ näher bringt.

Physikalisches Verhalten dissoziierter Gase. Effusion. Lässt man ein im Dissoziationszustande befindliches Gasgemisch aus enger Oeffnung in das Vakuum oder in einen mit einer indifferenten Luftart erfüllten Raum effundieren, so wird, da die Effusionsgeschwindigkeit der Gase mit zunehmender Dichte, also auch mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt, eine teilweise Trennung der Dissoziations-

produkte eintreten, indem das Effusat einen Ueberschuss an Molekülen von geringerem, der Rückstand einen solchen an Molekülen von grösserem Gewichte enthalten wird.

Hierauf basierte die von Pebal[1]) angegebene Versuchsanordnung, durch welche der Nachweis geführt wurde, dass Salmiakdampf seiner geringen Dampfdichte entsprechend grossenteils in Ammoniak und Salzsäuregas dissoziiert sei, und welche in folgender, von Skraup[2]) vereinfachter Form bequem zur Demonstration in der Vorlesung dienen kann. In einem Verbrennungsrohr von 10—12 mm lichter Weite presst man nahe neben der Mitte Asbest zu einem Stöpsel von etwa 5 mm Dicke zusammen. Darauf legt man in die Mitte des Rohres ein Stück Salmiak und nunmehr in jede der beiden Hälften ein schwach angefeuchtetes Lakmuspapier; vom Asbeststöpsel aus gesehen liegt hinter dem Salmiak ein blaues und auf der anderen Seite des Stöpsels ein rotes. Erhitzt man den Salmiakklumpen mit einem Bunsenbrenner, so tritt alsbald die Farbenänderung an den inneren Enden der beiden Papiere ein, zum Beweis, dass das Effussat alkalisch, der Rückstand sauer reagiert. Nach einiger Zeit wird sie wieder rückgängig, weshalb man den Versuch rechtzeitig abbrechen soll.

Farbe. Die physikalischen Eigenschaften eines Gemisches zweier Gase liegen zwischen denen der einzelnen Komponenten, während diejenigen einer Verbindung zweier Gase nach vielen Seiten hin, z. B. was die Lichtabsorption anlangt, eine tiefgehende Veränderung erfahren. Dissoziation muss also die physikalischen Eigenschaften des Gases denen der Komponenten nähern, und man kann daher häufig aus der Aenderung der physikalischen Eigenschaften eines Gases auf Dissoziation schliessen. So sah Deville den farblosen Dampf des Phosphorpentachlorids bei hoher Temperatur deutlich grün werden, was sich durch eine Dissoziation im Sinne der Gleichung

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$

erklärte und mit den Bestimmungen der Dampfdichte im Einklang war. Ein bequem auszuführender Versuch besteht in der Erhitzung eines mit Stickstoffdioxydgas gefüllten Kolbens, der infolge Abkühlung in einer Kältemischung oder durch Betröpfeln mit Aether fast farblos wird und durch schwaches Erhitzen mit einem tief braunroten Dampf erfüllt erscheint, um sich bei wiederholter Abkühlung wieder zu entfärben; hier konnte Salet[3]) sogar quantitativ nachweisen, dass die Färbung mit der Aenderung der Dampfdichte parallel geht und ihre vollständige Erklärung in der Annahme findet, dass Stickstoffdioxyd ein Gemisch der schwach gelblichen Verbindung N_2O_4 und des braunroten Gases NO_2 bilde, und dass letztere Molekülgattung bei Temperatursteigerung auf Kosten der ersteren wachse.

---

[1]) Lieb. Ann. **123.** 199 (1862).
[2]) Exners Repert. d. Phys. **21.** 501 (1884).
[3]) Compt. rend. **67.** 488 (1868).

Spezifische Wärme. Die spezifische Wärme eines im Dissoziationszustande befindlichen Gases ist abnorm gross; es rührt dies daher, dass die zugeführte Wärme nicht nur zur Temperatursteigerung, sondern auch zur Vergrösserung der unter beträchtlicher Wärmeabsorption verlaufenden Dissoziation verbraucht wird. Man verdankt Berthelot und Ogier derartige Messungen, und zwar wurden dieselben an dem Stickstoffdioxyd [1]) und Essigsäuredampf [2]) ausgeführt. Die Molekularwärme von Stickstoffdioxyd (bezogen auf $NO_2 = 46$ g und konstanten Druck) beträgt bei 0° etwa 95,1, bei 100° nur mehr 39,1 und ist bei 157° auf 7,1 gesunken, bei welcher Temperatur die Dissoziation fast vollständig ist, und woselbst wir demgemäss einen Wert der Molekularwärme antreffen, wie er nach den S. 49 mitgeteilten Zahlen schätzungsweise zu erwarten war. Aehnlich charakteristisch verhält sich gasförmige Essigsäure, woselbst die genannten Forscher bei den darüberstehenden Temperaturen folgende Molekularwärmen C_p fanden:

t	= 129	160	200	240	280°
C_p	= 90,1	76,2	57,0	38,2	28,5 g-cal.

Da der Dissoziationsgrad nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit dem Druck variiert, so ist zu erwarten, dass die spezifische Wärme eines im Dissoziationszustande befindlichen Gases im Gegensatz zu der gar nicht oder vollständig dissoziierter Gase auch mit dem Drucke sich erheblich ändern wird.

Wärmeleitung. Eine nicht uninteressante Anwendung erlaubt die kinetische Theorie auf die Wärmeleitung von im Dissoziationszustande befindlichen Gasen zu machen. Wie wir früher (S. 215) gesehen haben, wird bei idealen Gasen die Wärme im Sinne des Temperaturgefälles infolge des Ausgleiches der mittleren kinetischen Energie der Moleküle transportiert; bei im Dissoziationszustande befindlichen Gasen tritt jedoch noch ein neues Moment auf. Bei höherer Temperatur ist nämlich die Dissoziation weiter fortgeschritten, als bei niederer Temperatur; die Folge davon wird sein, dass, wenn infolge der regellosen Wärmebewegung der Moleküle nichtdissoziierte Moleküle in wärmere Teile des Gases gelangen, sie sich teilweise spalten werden; umgekehrt aber wird, wenn die Dissoziationsprodukte an kältere Teile kommen, eine teilweise Rückbildung von nichtdissoziiertem Gase erfolgen. Da nun aber Dissoziation mit Wärmeabsorption, die Rückbildung nichtdissoziierter Moleküle umgekehrt mit Wärmeentwicklung verbunden ist, so wird durch den beschriebenen Vorgang der Wärmeausgleich zwischen verschieden temperierten Teilen der Gasmasse befördert, die Wärmeleitung also stark vergrössert werden.

---

[1]) Compt. rend. **94.** 916; Bull. Soc. chim. **37.** 434 (1882).
[2]) Bull. Soc. chim. **38.** 60 (1882).

In der Tat konstatierten Magnanini und Malagnini[1]), dass die Wärmeleitung von im Dissoziationszustande befindlichem Stickstoffdioxyd mehr als dreimal so gross ist, wie wenn das Gas völlig dissoziiert ist. Es scheint hier eine sehr bemerkenswerte Bestätigung der kinetischen Anschauungsweise vorzuliegen.

Die Wärmemenge, welche in Gestalt von Dissoziationswärme bei teilweise dissoziierten Gasen transportiert wird, würde man angeben können, wenn man die Mengen dissoziierter und nichtdissoziierter Moleküle berechnen könnte, die durch einen senkrecht zum Temperaturgefälle gelegten Querschnitt des Gases wandern; denn die gesuchte Wärmemenge ergibt sich aus dem Ueberschusse der Menge nichtdissoziierter Moleküle, die in der Zeiteinheit dem Temperaturgefälle entgegenwandern, über diejenige Menge nichtdissoziierter Moleküle, die in entgegengesetzter Richtung durch den Querschnitt fliegen.

Dissoziationszustand. Die in diesem Kapitel mitgeteilten Erfahrungen lehren, dass man den idealen Gaszustand entweder bei gar nicht oder bei vollständig dissoziierten Gasen antrifft; im ersteren Falle haben wir einheitliches Gas, im letzteren ein Gasgemisch vor uns, dessen Eigenschaften durch Superposition derer seiner Komponenten entstehen. Ungültig werden die Gasgesetze nur bei teilweise dissoziierten Gasen, bei denen Aenderungen des Druckes und der Temperatur mit einer Aenderung des Molekularzustandes verbunden sind, wodurch das Verhalten des Gases sowohl bezüglich Kompressibilität und Wärmeausdehnung, wie auch bezüglich aller andern physikalischen Eigenschaften ein abnormes wird. Dies Uebergangsstadium vom normalen Verhalten eines einheitlichen Gases zum wiederum normalen Verhalten eines Gasgemisches bezeichnen wir als den Dissoziationszustand. Die Gesetze des Dissoziationszustandes werden wir in der „Verwandtschaftslehre" kennen lernen; hier sei zum Schluss nur noch auf die rein experimentelle Tatsache hingewiesen, dass die mit Avogadros Regel in scheinbarem Widerspruch befindlichen Dampfdichten in sehr bemerkenswerter Weise von Unregelmässigkeiten des gesamten physikalischen Verhaltens begleitet werden, wodurch die eingangs mitgeteilte Deutung jenes Widerspruchs ausserordentlich an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

---

[1]) Nuovo Cim. **6.** 352 (1897); ferner Magnanini u. Zunino, Mem. Acad. Modena (3) **2.** (1899). Dass man in der Bestimmung der Wärmeleitung von Gasen ein Mittel besitzt, um Dissoziation bei sehr hohen, der Messung sonst kaum zugänglichen Temperaturen nachzuweisen, hat R. Goldschmidt gezeigt (Sur les rapports entre la dissociation et la conductibilité thermique des gaz; Thèse, Brüssel 1902).

VII. Kapitel.

Die elektrolytische Dissoziation.

Dissoziation in Lösungen. Den abnormen Dampfdichten sind, wie schon S. 270 angedeutet, abnorme Grössen des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen, die man in vielen Fällen beobachtet hat, vollständig an die Seite zu stellen; es liegt also sehr nahe, dieselben im Sinne der von van't Hoff verallgemeinerten Avogadroschen Regel (S. 158) in der entsprechenden Weise, nämlich als durch einen abnormen Molekularzustand erzeugt, zu deuten, eine Annahme, die durch die Tatsache beinahe zur Gewissheit wird, dass man bisher fast alle Fälle von Dissoziation, die man bei Gasen angetroffen hatte, auch dann beobachtete, wenn man das Gas bei einer ungefähr gleichen Temperatur in einem geeigneten Lösungsmittel untersuchte; man fand also sehr häufig die abnorme Dampfdichte eines Stoffes in einem abnormen Wert seines osmotischen Druckes wieder.

Es möge ein in Lösung befindliches Molekül in n neue (kleinere) Molekülgattungen zerfallen, die aus einem oder mehreren Atomen bestehen, untereinander gleichartig oder verschieden sein können. Bedeutet dann t_0 die Gefrierpunktserniedrigung (oder eine sonstige dem osmotischen Druck proportionale Grösse, z. B. Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung etc.), wie sie sich aus dem Molekulargehalte der betreffenden Lösung unter der Annahme berechnen würde, dass die gelöste Substanz gar nicht dissoziiert sei, und bedeutet demgemäss nt_0 die Gefrierpunktserniedrigung, welche einer völligen Dissoziation entsprechen würde, so muss die tatsächlich beobachtete t zwischen diesen Grenzwerten liegen. Dem gesuchten Dissoziationsgrad α entspricht eine Zunahme der Molekülzahl im Verhältnis $1 : 1 + (n - 1)\,\alpha$; es muss also

$$1 + (n - 1)\,\alpha = \frac{t}{t_0}$$

sein, und es folgt hieraus

$$\alpha = \frac{t - t_0}{(n - 1)\,t_0}.$$

Die zahlreichen Experimentaluntersuchungen, welche wir neben Raoult in erster Linie Beckmann[1]) und Eykman[2]) verdanken, haben nun zu dem Resultate geführt, dass der Fall, wo eine Substanz nicht aus einheitlichen Molekülen besteht, sondern im Dissoziationszustande sich befindet, bei Lösungen sehr häufig ist. So bilden die organischen Säuren in Benzollösung Doppelmoleküle, ähnlich wie im Gaszustande, die bei weiterer Verdünnung der Lösung sich spalten.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **2.** 715 (1888) u. **6.** 437 (1890).
[2]) Ibid. **4.** 497 (1889).

Chloralhydrat zerfällt in Eisessig gelöst (wie im Gaszustande) teilweise in Chloral und Wasser, wie aus folgenden Zahlen zu schliessen ist:

m	t	α
0,266	0,095	0,52
1,179	0,385	0,38
2,447	0,755	0,31
4,900	1,450	0,25

m bedeutet die Anzahl g gelösten Chloralhydrats auf 100 g Eisessig; die Gefrierpunktserniedrigung t_0, welche man bei normalem Verhalten des Chloralhydrats finden würde, berechnet sich nach dem Früheren (S. 153) aus der Formel

$$t_0 = 39 \frac{m}{165{,}5},$$

worin 39 die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs und 165,5 das Molekulargewicht des nichtdissoziierten Chloralhydrats darstellt. In der dritten Kolumne obiger Tabelle befindet sich der Dissoziationsgrad, wie er sich aus der Formel

$$\alpha = \frac{t - t_0}{t_0}$$

berechnet; man sieht, dass derselbe mit zunehmender Konzentration kleiner wird und mit abnehmender Konzentration gegen eins konvergiert; bei grossen Konzentrationen würde sich das Verhalten der Lösung also dem einer idealen nähern (wenn nicht an sich schon hohe Konzentration unabhängig von Dissoziation gewisse Störungen erzeugen würde), und bei grossen Verdünnungen erhielten wir ein den Gesetzen der idealen Lösungen vollkommen gehorchendes Gemisch zweier Stoffe (Wasser und Chloral), während dazwischen der Dissoziationszustand liegt.

Wässerige Lösungen. Es war eine höchst auffallende Tatsache, dass abnorme Werte des osmotischen Druckes besonders häufig bei den wässerigen Lösungen anzutreffen waren; alle Methoden des osmotischen Druckes führten nämlich mit quantitativer Uebereinstimmung zu dem Resultate, dass er für Salze, Säuren und Basen in wässeriger Lösung grösser ist, als er sich aus der im Gaszustande oder in anderen Lösungsmitteln bestimmten Molekulargrösse dieser Stoffe berechnet. Soll also das Avogadro-van't Hoffsche Gesetz auch hier aufrecht erhalten werden, so gelangt man zu dem unausweichlichen Schlusse, dass diese Stoffe in Wasser gelöst sich in einem andern Molekularzustande befinden, und zwar mehr oder weniger vollständig dissoziiert sein müssen.

Allein die Beantwortung der Frage, welches die Dissoziations-

produkte seien, bietet hier zunächst Schwierigkeit. Ein Stoff, wie Chlorwasserstoff z. B., besitzt als Gas unzweifelhaft die Molekulargrösse, welche der Formel HCl entspricht; da er aber in wässeriger Lösung fast doppelt so grosse Gefrierpunktserniedrigung aufweist, als der gleichen Molekulargrösse entsprechen würde, so muss bei der Auflösung das ursprüngliche Molekül in zwei neue gespalten sein, oder es muss sich HCl in H und Cl dissoziieren. Beides sind aber Dissoziationsprodukte, die wir nirgends anders nachweisen können; Wasserstoff und Chlor sind uns beide bei gewöhnlicher Temperatur nur als H_2 und Cl_2 bekannt, und beim Kochen wässeriger Salzsäure entweicht wohl HCl, aber kein freier Wasserstoff oder freies Chlor. Es bietet also die Annahme einer derartigen Dissoziation beim ersten Anblick des Unwahrscheinlichen genug, und man hätte sich kaum zu ihr verstanden, wäre nicht von einer ganz andern Seite her die gleiche Annahme als notwendig erwiesen und gleichzeitig näherer Aufschluss über die Natur der Dissoziationsprodukte der Salze, Säuren und Basen in wässeriger Lösung erbracht worden.

Bei den Salzen könnte man zunächst an eine Spaltung in Säure und Basis denken und so die ungewöhnliche Grösse ihres osmotischen Druckes erklären; tatsächlich werden wir diese sogenannte „hydrolytische Dissoziation" Buch III Kap. 4 kennen lernen, aber es ist unmöglich, sie als eine so allgemeine Erscheinung zu betrachten, wie jene abnormen Druckwerte, schon weil man doch nur in den wenigsten Fällen ein Salz durch blosse Diffusion in Säure und Basis spalten kann. Von vielen weiteren Gründen abgesehen, die gegen einen solchen Erklärungsversuch sprechen und uns späterhin aufstossen werden, liesse eine solche Annahme uns doch gänzlich bei Säuren und Basen im Stiche, die ebenfalls abnorme Werte des osmotischen Druckes aufweisen. Wir sind also gezwungen, nach einer anderen Erklärung zu suchen.

Da fällt nun auf, dass gerade diejenigen Stoffe, und nur diese, welche in wässeriger Lösung den galvanischen Strom zu leiten vermögen, d. h. die Elektrolyte, unter einem bedeutend höheren osmotischen Drucke stehen, als er sich aus ihrem Molekulargewichte im Gaszustande und ihrer Konzentration berechnet, und dass zweitens die gleichen Stoffe in anderen Lösungsmitteln gelöst mit der Fähigkeit, die Elektrizität in merklichem Grade zu leiten, auch jenes abnorme Verhalten verlieren. Es drängt sich also bereits als wahrscheinlich auf, dass, wenn jene Dissoziation tatsächlich stattfindet, sie mit der Elektrizitätsleitung der Elektrolyte in enger Beziehung steht.

Elektrolytische Stromleitung. Versuchen wir also, von der elektrolytischen Stromleitung uns ein Bild zu verschaffen. Erfahrungstatsache ist, dass sie, im Gegensatze zu der metallischen Leitung der Elektrizität, mit einem Transporte von Materie verbunden und dass der Uebertritt des galvanischen Stromes aus dem Metalle der Elektrode in die Lösung je nach Umständen von einer Auflösung des Metalles oder

von einer Abscheidung von in der Lösung befindlichen Stoffen an der Elektrode begleitet ist.

Bringen wir nun z. B. gasförmigen Chlorwasserstoff zwischen zwei mit einer galvanischen Batterie verbundene Platinelektroden, so findet keine wahrnehmbare Elektrizitätsleitung statt, auch kaum, wenn wir sehr reines Wasser dazwischen tun; wohl aber vermag die Elektrizität in verhältnismässig leichter Weise überzutreten, wenn die Elektroden in mit Chlorwasserstoff versetztes Wasser eintauchen. Jedenfalls ist der Annahme, dass die Salzsäure im Wasser gelöst sich in einem andern Molekularzustand befindet wie als Gas, der Umstand günstig, dass dieser Stoff dort den galvanischen Strom zu leiten vermag, hier aber nicht. Bei dem Versuch, uns hievon an der Hand bestimmter Vorstellungen Rechenschaft zu geben, erscheint folgende Auffassung durch Anschaulichkeit und Einfachheit gleich ausgezeichnet.

Wenn der Strom die Lösung passiert, so scheidet sich dort, wo die positive Elektrizität eintritt, an der Anode, freies Chlor, dort, wo sie austritt, an der Kathode, freier Wasserstoff aus; es wandert also der eine Bestandteil des Elektrolyten in Richtung des Stromes, der andere in entgegengesetzter Richtung. Das erklärt sich am einfachsten dadurch, dass wir den Elektrolyten als aus polar verschiedenen Teilen, d. h. aus elektrisch positiv und negativ geladenen Molekülen, die wir mit einem von Faraday in die Wissenschaft eingeführten Ausdrucke als „Ionen" bezeichnen wollen, bestehend annehmen. Der galvanische Strom kommt also nach dieser Anschauung in der Lösung dadurch zu stande, dass die positiv geladenen Ionen, die „Kationen", in Richtung desselben und die negativ geladenen Ionen, die „Anionen", in entgegengesetzter Richtung wandern; der Uebertritt der positiven Elektrizität aus der Elektrode in die Lösung ist demgemäss mit einer Abscheidung des Anions und der Uebertritt der positiven Elektrizität aus der Lösung zur Elektrode mit einer Abscheidung des Kations verbunden.

Die Fähigkeit gelöster Stoffe, den galvanischen Strom zu leiten, setzt also eine polare Spaltung, einen Zerfall in positiv und in negativ geladene Moleküle voraus, welchen wir „elektrolytische Dissoziation" nennen wollen[1]). Der Zerfall braucht natürlich kein vollständiger zu sein, sondern neben den elektrolytisch dissoziierten Molekülen können auch noch unzersetzte, elektrisch neutrale in der Lösung sich befinden.

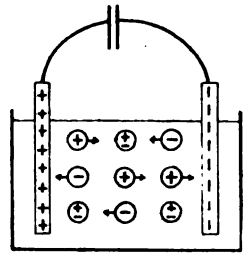
Nur die ersteren sind für die Stromleitung massgebend und man übersieht sofort, dass unter sonst gleichen Umständen eine Lösung umso grössere elektrische Leitfähigkeit, umso geringeren Widerstand besitzen wird, je grösser der elektrolytisch dissoziierte Bruchteil des in Lösung befindlichen Stoffes ist. Rohrzucker in Wasser gelöst leitet die Elek-

[1]) Der in neuerer Zeit zuweilen dafür benutzte Ausdruck „Ionisation" dürfte besser für die in Gasen durch Energiezufuhr (Röntgenstrahlen u. dgl.) hervorgerufene vorübergehende Leitfähigkeit der Luftionen reserviert bleiben; vgl. dazu Kap. IX dieses Buches.

trizität nicht nachweisbar; er muss deshalb völlig oder wenigstens fast völlig aus nicht gespaltenen, elektrisch neutralen Molekülen bestehen; Salzsäure ist ein guter Leiter der Elektrizität, und es muss deshalb bei vom Wasser absorbiertem Chlorwasserstoffgas die elektrolytische Dissoziation einen verhältnismässig hohen Grad erreicht haben.

Auf Grund obiger Annahmen wollen wir nun versuchen, uns ein Bild von dem Mechanismus der elektrolytischen Leitung zu machen. Es befinde sich zwischen zwei Platinplatten (Fig. 28) wässerige Salzsäure, um bei obigem Beispiele stehen zu bleiben; die beiden Elektroden seien mit einer Elektrizitätsquelle, z. B. mit den beiden Polen einer galvanischen Batterie verbunden. Die erste Folge hievon ist, dass die mit dem positiven Pole leitend verbundene Platinplatte sich +, die andere — ladet.

Fig. 28.



Infolge dieser Anhäufung freier Elektrizität auf den Elektroden wird nun auf die mit freier Elektrizität geladenen Ionen der Lösung eine elektrostatische Anziehung und Abstossung ausgeübt, und zwar werden die positiven Ionen von der negativen Elektrizität der Kathode angezogen und von der positiven der Anode abgestossen, so dass eine Kraft im Sinne der beigezeichneten Pfeile resultiert. Das Umgekehrte ist für die negativen Ionen der Fall, und es resultiert hier eine Kraft von entgegengesetzter Richtung. Auf die elektrisch neutralen Moleküle wird eine derartige Kraft nicht ausgeübt.

Infolge dieses von der elektrischen Anziehung und Abstossung ausgeübten Zuges erfolgt nun eine Verschiebung der freien Ionen im Lösungsmittel, und zwar wandern die positiven Ionen von der Anode zur Kathode und die negativen in entgegengesetzter Richtung. Diese Wanderung der Ionen repräsentiert uns das, was wir einen galvanischen Strom in einem Elektrolyten nennen.

Die freien Ionen. Es erübrigt nun, die stoffliche Beschaffenheit der Ionen und elektrisch neutralen Moleküle zu bestimmen; bei der Elektrolyse von Salzsäure scheidet sich an der Kathode freier Wasserstoff, an der Anode freies Chlor aus; ersterer muss also positiv, letzteres negativ geladen sein. Wir sind so zu dem Ergebnis gelangt, dass in Wasser gelöster Chlorwasserstoff in positiv geladene Wasserstoffionen und negativ geladene Chlorionen dissoziiert sein muss; als elektrisch neutrale Moleküle haben wir offenbar das unzersetzte HCl-Molekül anzusehen. Die entsprechenden Schlussfolgerungen sind natürlich auf andere Elektrolyte zu übertragen. Zur Molekulargrösse der Ionen und zum Grade der elektrolytischen Dissoziation gelangen wir nunmehr leicht mit Hilfe der im vorigen Kapitel entwickelten Prinzipien. In verdünnter Lösung ist der osmotische Druck des gelösten Chlorwasserstoffs, wie sich in quantitativer Uebereinstimmung auf verschiedenen Wegen ergab, doppelt so gross, als der Molekulargrösse

dieses Gases entspricht, d. h. es müssen bei der Auflösung eines Moleküles desselben in Wasser zwei neue entstehen. Dies lässt sich nun nicht anders deuten, als dass die elektrolytische Dissoziation

$$HCl = \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}$$

fast vollständig vor sich gegangen ist. Die Ionen der Salzsäure sind also einatomig. Da ausserdem bei jeder Scheidung von Elektrizität beide Elektrizitäten in äquivalenter Menge entstehen müssen, so muss auch hier die positive Ladung des Wasserstoffs ebenso gross sein wie die negative des Chlors; ein Atom Wasserstoff und ein Atom Chlor sind elektrisch äquivalent. Hieraus ergibt sich eine wichtige Folgerung. Passiert eine bestimmte Elektrizitätsmenge unsere elektrolytische Zelle, so müssen elektrisch äquivalente Mengen der Ionen an den beiden Elektroden zur Ausscheidung gelangen, weil andernfalls eine ungeheure Anhäufung freier Elektrizität innerhalb des Stromkreises stattfinden würde, was unmöglich ist. Es muss also Wasserstoff und Chlor in elektrisch, oder, was dasselbe ist, in chemisch äquivalenter Menge an den Elektroden in Freiheit gesetzt werden. Schalten wir in den gleichen Stromkreis etwa eine mit Bromwasserstoffsäure gefüllte Zelle, so wird an den Kathoden der beiden elektrolytischen Zellen die gleiche Wasserstoffmenge, also an den Anoden eine äquivalente Menge von Chlor und Brom in Freiheit gesetzt, und ganz allgemein können wir sagen, dass von der gleichen Strommenge aus den verschiedensten Lösungen chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen in Freiheit gesetzt werden müssen.

Dies Resultat bestätigt die Erfahrung nun bekanntlich in vollem Maasse; es ist ja nichts anderes als das von Faraday aufgestellte und experimentell auf das genaueste geprüfte Grundgesetz der Elektrolyse.

Diejenigen Ionen, welche mit der gleichen Menge von Elektrizität geladen sind, wie das Wasserstoff- oder Chlorion, nennen wir einwertige; Ionen, die mit der doppelten, dreifachen u. s. w. Elektrizitätsmenge behaftet sind, nennen wir demgemäss zwei-, dreiwertige u. s. w.

Schwefelsäure z. B. weist in sehr verdünnter Lösung einen osmotischen Druck auf, der dreimal so gross ist, als ihrer Konzentration und der Molekularformel H_2SO_4 entspricht; es lässt sich dies nicht anders deuten, als dass unter diesen Umständen aus einem Molekül drei neue entstanden sind, dass also die Dissoziation im Sinne der Gleichung

$$H_2SO_4 = \overset{+}{H} + \overset{+}{H} + \overset{=}{SO_4}$$

fast vollständig vor sich gegangen ist. Das negative Ion SO_4 muss ebenso stark elektrisch geladen sein als die positiven Ionen zusammen, d. h. mit der doppelten Elektrizitätsmenge, als ein Wasserstoffion; wir deuten dies durch zwei darübergesetzte Striche an ($\overline{\overline{SO_4}}$).

Wir bezeichnen demgemäss das SO_4-Ion als ein zweiwertiges, und die Schwefelsäure als zweibasisch, wie wir allgemein eine Säure,

deren Molekül bei vollständiger Dissoziation n Wasserstoffionen liefert, n-basisch nennen.

Ein einwertiges Ion ist auch das Hydroxylion OH, welches negativ geladen ist; es entsteht bei der unter gewöhnlichen Umständen allerdings nur äusserst geringfügigen elektrolytischen Dissoziation des Wassers

$$H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH},$$

sowie bei der Dissoziation der Basen, z. B. des Natrons

$$NaOH = \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}.$$

Basen, deren Molekül bei der Ionenspaltung nur ein Hydroxylion liefert, wie die obige, nennen wir entsprechend einsäurig; Basen, die wie Baryumhydroxyd

$$Ba(OH)_2 = \overset{++}{Ba} + \overset{-}{OH} + \overset{-}{OH}$$

zwei Hydroxylionen entstehen lassen, nennen wir demgemäss zweisäurig u. s. w.

Sehr beachtenswert ist die Tatsache, dass das gleiche Ion mit verschiedenen Ladungen in der Lösung vorkommen kann. So ist das Eisenion, wenn es durch Dissoziation des Ferrochlorids

$$FeCl_2 = \overset{++}{Fe} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

entstanden ist, zweiwertig, und wenn es durch Dissoziation des Ferrichlorids

$$FeCl_3 = \overset{+++}{Fe} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

entstanden ist, dreiwertig. Es ist also die elektrische Wertigkeit keine konstante Eigenschaft eines Elementes, sondern kann in einzelnen Fällen sprungweise wechseln; eine eingehendere Untersuchung dieses Wechsels der elektrischen Wertigkeit gewisser Elemente ist vielleicht der Angriffspunkt, von dem aus man zu einer tieferen Auffassung des Wechsels der Valenz und des Wesens der letzteren überhaupt wird gelangen können.

In der oben dargelegten Weise kann man fast immer durch Kombination von Leitungsvermögen und Molekulargewichtsbestimmung eines Elektrolyten die Frage nach Natur und Wertigkeit der Ionen mit Sicherheit beantworten; häufig liefert ferner, wie im dritten Buche, Kap. IV, gezeigt werden wird, das chemische Verhalten der Lösungen wichtige Anhaltspunkte.

Bestimmung des Grades der elektrolytischen Dissoziation. Ausser der Beschaffenheit der Ionen ist ferner die Beantwortung der Frage wichtig, wie weit der Zerfall der elektrisch neutralen Moleküle in der Lösung vor sich gegangen ist. Die Kenntnis des Dissoziationszustandes eines Elektrolyten ist deshalb von grösster Bedeutung, weil von dem Grade der elektrolytischen Dissoziation auch

noch viele andere Eigenschaften ausser Leitungsvermögen und osmotischem Druck, insbesondere die Beteiligung des gelösten Stoffes an chemischen Reaktionen, abhängen, von welchem letzteren Punkte in der „Verwandtschaftslehre" ausführlich die Rede sein wird. Den Grad der Dissoziation, nämlich den Wert des Dissoziationskoeffizienten, worunter wir das Verhältnis der Anzahl dissoziierter Moleküle zur Gesamtzahl verstehen, können wir sofort auf zwei voneinander unabhängigen Wegen ermitteln, nämlich aus dem osmotischen Drucke und aus der Leitfähigkeit.

Die erste Methode ist natürlich in genau der gleichen Weise zu handhaben, wie bei Bestimmung der gewöhnlichen (d. h. der nicht elektrolytischen) Dissoziation in Lösungen (S. 347). Bedeutet also P_0 den osmotischen Druck, wie er sich nach den Gasgesetzen ohne Berücksichtigung der Dissoziation berechnet, und P den wirklich beobachteten, so wird

$$1 + (n - 1)\,\alpha = \frac{P}{P_0}; \quad \alpha = \frac{P - P_0}{(n - 1)\,P_0},$$

worin α den Grad der elektrolytischen Dissoziation und n die Zahl der Ionen, in die ein Molekül sich spaltet, bezeichnet. Statt des Verhältnisses der osmotischen Drucke kann natürlich auch das der damit proportionalen Gefrierpunkts- oder Dampfspannungserniedrigungen gesetzt werden.

Einen zweiten Weg liefert die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, die sich einfach und genau nach der von F. Kohlrausch angegebenen Methode ausführen lässt; von einer eingehenden Beschreibung[1]) dieser im Laboratorium viel benutzten Methode kann hier wohl abgesehen werden; zur Orientierung sei nur bemerkt, dass diese Methode auf Anwendung der Wheatstoneschen Brückenkombination beruht, nur dass anstatt mit konstantem Strom mit von einem Induktor gelieferten Wechselströmen operiert wird, um dem störenden Einfluss der Polarisation zu begegnen, und dass als Stromindikator anstatt eines Galvanometers das auf Wechselströme empfindlich reagierende Telephon benutzt wird.

Als Einheit der Leitfähigkeit dient neuerdings allgemein diejenige eines Körpers, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt. Eine Substanz, die dergestalt untersucht den Widerstand w besitzt, hat also die Leitfähigkeit $\varkappa$:

$$\varkappa = \frac{1}{w}.$$

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyts, dividiert durch die Konzentration η (= Anzahl g-Aequivalente im cm³) bezeichnet man als molekulare Leitfähigkeit Λ:

[1]) Eine solche findet sich bei F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 9. Aufl., S. 409; vgl. ferner z. B. Ostwald, Physiko-chem. Messungen, Leipzig 1893, S. 265, und besonders Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898.

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}.$$

Bis vor kurzem wählte man als Einheit der Leitfähigkeit diejenige des Quecksilbers bei 0°; da sie im obigen Maasse 10630 beträgt, so wird die auf Quecksilber bezogene Leitfähigkeit

$$k = \frac{\varkappa}{10630}.$$

Die molekulare Leitfähigkeit λ definierte man bis vor kurzem

$$\lambda = \frac{k}{c},$$

worin $c = 1000\,\eta$, d. h. den Normalgehalt bedeutet.

Die Leitfähigkeit ist nun nach den Betrachtungen von S. 354 der Anzahl der freien Ionen, d. h. dem Produkt $\alpha\eta$ proportional, und die molekulare Leitfähigkeit ist demgemäss dem Dissoziationsgrad α selber direkt proportional, d. h. wir können setzen

$$\Lambda = K\alpha,$$

wenn wir mit K einen Proportionalitätsfaktor bezeichnen. Bei sehr grossen Verdünnungen wird nun aber die elektrolytische Dissoziation vollständig, d. h. es wird hier $\alpha = 1$; bezeichnen wir mit Λ_∞ das bei hinreichend grossen Verdünnungen bestimmte molekulare Leitungsvermögen, so folgt einfach

$$\Lambda_\infty = K \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Die folgende Tabelle enthält die von Kohlrausch[1]) für das molekulare Leitungsvermögen verdünnter Chlorkaliumlösungen bei 18° gefundenen Zahlen:

KCl.

$c = 1000\,\eta$	Λ	α	$c = 1000\,\eta$	Λ	α
1,0	98,2	0,748	0,005	124,6	0,950
0,5	102,3	0,780	0,001	127,6	0,973
0,1	111,9	0,853	0,0005	128,3	0,978
0,03	118,3	0,902	0,0001	129,5	0,987
0,01	122,5	0,934	$\frac{1}{\infty}$	131,2	1,000

$$\Lambda_\infty = 131{,}2.$$

Es sei schon hier bemerkt, dass die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Konzentration etwa von $c = 0{,}1$ abwärts bei allen aus einwertigen Radikalen kombinierten Salzen sehr nahe die gleiche ist, d. h. dass dieselben in äquivalenten Lösungen nahe gleich stark dissoziiert sind; es können daher die Werte von α obiger

[1]) Wied. Ann. 26. 161 (1885); Leitvermögen etc., S. 159.

Tabelle zur Berechnung des Dissoziationsgrades aller dieser Salze (z. B. NaCl, $LiNO_3$, CH_3COONH_4 u. s. w.) dienen.

Die Kombination der beiden Methoden der Bestimmung von α liefert

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{P - P_0}{(n-1)\,P_0},$$

das von Arrhenius[1]) in seiner Arbeit, in der zum ersten Male die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation klar entwickelt wurde, aufgestellte Gesetz, welches die anomalen Werte des osmotischen Druckes von Elektrolyten und die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Konzentration miteinander verknüpft. Es hat sich dies Gesetz sowohl bei der ersten Berechnung des vorliegenden Beobachtungsmaterials durch Arrhenius, sowie besonders bei der späteren genaueren experimentellen Prüfung[2]) gut bestätigt. Zum Belege mag folgende Tabelle dienen, in welcher die Werte von $1 + (n-1)\,\alpha$, d. h. des Faktors, der angibt, in welchem Verhältnis die Molekülzahl durch die Dissoziation vergrössert ist, verzeichnet sind, und zwar unter I, wie er nach der plasmolytischen Methode (S. 136), unter II, wie er nach der Gefrierpunktsmethode, unter III, wie er nach der Methode der Leitfähigkeit sich ergeben hat.

Substanz	n	c	$1 + (n-1)\,\alpha$		
			I	II	III
Rohrzucker	0	0,3	1,00	1,08	1,00
CH_3COOH	2	0,33	—	1,04	1,01
KCl	2	0,14	1,81	1,93	1,86
LiCl	2	0,13	1,92	1,94	1,84
$MgSO_4$	2	0,38	1,25	1,20	1,35
CaN_2O_6	3	0,18	2,48	2,47	2,46
$SrCl_2$	3	0,18	2,69	2,52	2,51
K_4FeCy_6	5	0,356	3,09	—	3,07

Hittorfs Ueberführungszahlen und Kohlrauschs Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen. Kehren wir zur Betrachtung des Mechanismus der galvanischen Stromleitung zurück, so entsteht zunächst die Frage, mit welcher Geschwindigkeit bei gegebener Klemmspannung (Potentialdifferenz) der Elektroden und Dimensionen der elektrolytischen Zelle die Ionen im Lösungsmittel sich verschieben. Die Grösse der auf die Ionen wirkenden und von den Ladungen der Elektroden herrührenden Kraft ist unter gleichen äusseren Umständen offenbar für alle einwertigen Ionen gleich gross, und zwar ist der auf die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 631 (1887).

[2]) Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. **2.** 491 (1888); van't Hoff und Reicher, ibid. **3.** 198 (1889).

positiven Ionen in der Richtung des Stromes ausgeübte Zug ebenso gross wie der auf die negativen in der entgegengesetzten Richtung ausgeübte Zug; für n-wertige Ionen ist die treibende Kraft natürlich das n-fache.

Wohl aber wird der Reibungswiderstand der verschiedenen Ionen ihrer verschiedenen Beschaffenheit entsprechend variieren. Wir können mit grosser Wahrscheinlichkeit vorhersagen, dass dieser Reibungswiderstand ein ausserordentlich grosser sein wird; denn wenn wir beachten, wie langsam sich ein feiner in Wasser suspendierter Niederschlag zu Boden setzt und wie dies umso länger dauert, je feiner der Niederschlag ist, so werden so ausserordentlich kleine Partikelchen, wie es die Ionen sind, offenbar nur unter dem Einflusse enorm grosser Kräfte im Lösungsmittel sich mit merkbarer Geschwindigkeit verschieben. Unter dieser Voraussetzung aber (die sich später vollkommen bewahrheiten wird) können wir die Ionen als Massenpunkte mit sehr grosser Reibung (S. 14) auffassen und demgemäss ihre Geschwindigkeit proportional der auf sie wirkenden Kraft setzen. Da nun ferner die Stromintensität der Geschwindigkeit, mit der die Ionen im Lösungsmittel sich verschieben, proportional ist, so folgt hieraus Proportionalität zwischen elektromotorischer Kraft und Stromintensität, d. h. das Ohmsche Gesetz.

Wie Gl. (7) S. 15 lehrt, sind im ersten Augenblick Kraft und Geschwindigkeit nicht proportional; doch entzieht sich wegen der Grösse der Reibung dies Anfangsstadium dem experimentellen Nachweis; vgl. hiezu Cohn, Wied. Ann. **38.** 217 (1889).

Wir wollen nun unter Reibungswiderstand diejenige Kraft (ausgedrückt z. B. in Kilogramm-Gewicht), welche auf ein g-Ion (Molekulargewicht des Ions, ausgedrückt in Grammen) wirken muss, damit es sich mit einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde gegen das Lösungsmittel verschiebt, und unter Beweglichkeit oder Wanderungsgeschwindigkeit den reziproken Wert jener Kraft, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher ein g-Ion unter dem Einflusse eines Zuges = 1 (z. B. kg-Gewicht) sich verschiebt, verstehen. Betrachten wir der Einfachheit willen einen binären, aus zwei einwertigen Ionen kombinierten Elektrolyten, und denken wir uns durch die elektrolytische Zelle die Elektrizitätsmenge E hindurchgeschickt, so erfolgt der Transport derselben in der Weise, dass die positiven Ionen in Richtung des Stromes und die negativen in der entgegengesetzten Richtung im Lösungsmittel sich verschieben, und es muss, wenn wir durch die elektrolytische Zelle an beliebiger Stelle einen zur Stromrichtung senkrechten Querschnitt legen, die von den positiven Ionen in Richtung des Stromes plus der von den negativen Ionen in entgegengesetzter Richtung mitgeführte Elektrizität gleich E sein.

Bezeichnen wir mit U und V die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen, so werden sich ihre Geschwindigkeiten, da sie in jedem Augenblicke während des Durchganges von Elektrizität unter

dem Einflusse gleicher Kräfte stehen, wie die Beweglichkeiten verhalten; also erfolgt der Transport der Elektrizitätsmenge E in der Weise, dass durch einen beliebigen Querschnitt des Elektrolyten

$$E\frac{U}{U+V} \text{ positive Ionen}$$

in der Richtung des Stromes und

$$E\frac{V}{U+V} \text{ negative Ionen}$$

in der entgegengesetzten wandern. Nun scheiden sich an der Kathode E Aequivalente positiver Elektrizität in Gestalt positiver Ionen aus, die aus der Lösung verschwinden, indem sie (natürlich elektrisch neutral) als Gas entweichen oder als Metall sich auf der Elektrode niederschlagen; $E\frac{U}{U+V}$ sind durch Ionenwanderung hinzugekommen; also müssen wir nach Beendigung des Versuches bei der in der Nähe der Kathode befindlichen Lösung eine Konzentrationsabnahme vorfinden, welche einer Entziehung von $E\frac{V}{U+V}$ der Kationen, oder da nach Obigem die gleiche Menge negativer Ionen durch Wanderung hinweggeführt ist, von $E\frac{V}{U+V}$ Aequivalenten des Elektrolyten entspricht. In ganz analoger Weise ergibt sich, dass die Flüssigkeit in der Nähe der Anode um $E\frac{U}{U+V}$ Aequivalente des Elektrolyten ärmer geworden sein muss.

Es kommt nun häufig der Fall vor, dass die ausgeschiedene Menge von Anion oder Kation sekundär auf die Lösung oder das Metall der Elektrode einwirkt. Elektrolysieren wir Chlorkalium, so bleibt das von der durch die Zelle hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge E niedergeschlagene Kalium nicht auf der Kathode haften, sondern reagiert in der bekannten Weise (Bildung von Kaliumhydroxyd unter Entwicklung von Wasserstoff) auf das Lösungsmittel; elektrolysieren wir Silbernitrat zwischen Silberelektroden, so entweichen nicht die an der Anode in Freiheit gesetzten E Aequivalente NO_3, sondern reagieren auf das Metall der Elektrode, um die entsprechende Menge von Silbernitrat zu bilden u. s. w. Hiedurch werden natürlich die Konzentrationsänderungen an den Elektroden in entsprechender, aber für jeden einzelnen Fall leicht zu berechnender Weise geändert.

Das eingehende Studium dieser durch die Wanderung der Ionen bedingten Konzentrationsänderungen, sowie ihre theoretische Deutung in dem oben mitgeteilten Sinne verdankt man Hittorf[1]), dessen Arbeiten für die Auffassung der Elektrolyse wie für die Theorie der Lösungen überhaupt von grundlegender Bedeutung geworden sind. Mit

[1]) Pogg. Ann. **89.** 177, **98.** 1, **103.** 1, **106.** 337 (1853—59); Ostwalds Klassiker Nr. 21 u. 23.

Hittorf bezeichnen wir die durch das Experiment direkt bestimmbaren Verhältniszahlen

$$n = \frac{U}{U+V} \quad \text{und} \quad 1-n = \frac{V}{U+V}$$

als „Ueberführungszahlen des Kations und Anions". — In praxi kann man mit Hilfe von Bestimmungen der Ueberführungszahl häufig die Frage nach der Natur der Ionen entscheiden, insbesondere wenn es sich um kompliziert zusammengesetzte Elektrolyte handelt.

Die Entdeckung der Beziehung zwischen Leitungsvermögen und Ueberführungszahl gelang Friedrich Kohlrausch[1]); wir führen die Ableitung unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation durch.

Das Leitungsvermögen der Lösung eines binären Elektrolyten ist umso grösser, je mehr freie Ionen in ihr enthalten sind und je grösser die Beweglichkeit der letzteren ist; da die vom Anion und Kation transportierten Elektrizitätsmengen einzeln ihren Beweglichkeiten direkt proportional sind, so muss das Leitungsvermögen ihren Summen proportional sein. Es ist also die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ einer Lösung, die im ccm η Aequivalente des Elektrolyten enthält,

$$\varkappa = \alpha \eta F (U + V),$$

wenn α den Dissoziationsgrad bei der betreffenden Konzentration bedeutet. F ist ein Proportionalitätsfaktor, der von den gewählten Maasseinheiten abhängt; setzen wir

$$u = FU \text{ und } v = FV,$$

so wird

$$\varkappa = \alpha \eta (u + v)$$

und führen wir für $\frac{\varkappa}{\eta}$ das molekulare Leitungsvermögen Λ ein, so wird

$$\Lambda = (u + v)\, \alpha.$$

Bei grosser Verdünnung wird nun aber $\alpha = 1$; indem wir ferner beachten, dass u und v den oben eingeführten Grössen U und V proportional sind, erhalten wir die drei Gleichungen:

$$\Lambda_\infty = u + v; \quad u = n\Lambda_\infty; \quad v = (1-n)\Lambda_\infty,$$

welche der Ausdruck des Kohlrauschschen Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen sind; sie sagen zunächst aus, dass das molekulare Leitungsvermögen eines binären Elektrolyten gleich der Summe der Leitungsvermögen der beiden Ionen, also eine additive Eigenschaft ist, dass ferner zwischen Leitungsvermögen und Ueberführungszahl eine Beziehung besteht, dergestalt, dass man aus der Kenntnis der Ueberführungszahl eines Elektrolyten die Ueberführungszahlen der übrigen aus dem Leitungsvermögen berechnen kann.

Diese Regeln gelten für völlig dissoziierte Elektrolyte, bleiben aber

[1]) Wied. Ann. **6.** 1 (1879), **26.** 161 (1885).

auch, wie man sich leicht überzeugen kann, beim Vergleiche von in demselben Dissoziationszustande befindlichen Elektrolyten bestehen; als Kohlrausch sein Gesetz ableitete, kannte man noch nicht den Unterschied zwischen den leitenden Molekülen (freien Ionen) und inaktiven Molekülen eines Elektrolyten, und so fand denn Kohlrausch bei Prüfung seines Gesetzes an den von ihm gemessenen Leitfähigkeiten und den von Hittorf früher bestimmten Ueberführungszahlen in allen den Fällen gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch, wo er in gleichem Dissoziationszustande befindliche Elektrolyte verglich, in den anderen jedoch ganz entschiedene Abweichungen. Erst Arrhenius klärte letztere dahin auf, dass, wie aus obiger Ableitung ersichtlich, notwendig die Gültigkeit von Kohlrauschs Gesetz bei Vergleich von verschieden stark in die Ionen dissoziierten Elektrolyten aufhören muss. Bald darauf zeigte dann eine eigens zu diesem Zwecke angestellte Experimentaluntersuchung [1]), welche das Leitungsvermögen und die Ueberführungszahlen verdünnter Silbersalze betraf, die sehr genaue Gültigkeit der Kohlrauschschen Beziehung zwischen Ueberführungszahl und Leitungsvermögen, wenn beide Grössen sich auf vollständig dissoziierte Elektrolyte beziehen.

In der folgenden Tabelle sind für eine Anzahl Ionen die molekularen Leitungsvermögen aufgeführt; die Zahlen beziehen sich auf 18°:

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H		
$u =$	65,3	64,2	44,4	35,5	55,7	318		
	Cl	Br	J	NO_3	ClO_3	CO_2H	$C_2H_3O_2$	OH
$v =$	65,9	66,7	66,7	60,8	56,5	45	33,7	174.

Mit der Temperatur steigen die Zahlen um 1,5—2,7 Prozent pro Grad an; der Temperaturkoeffizient ist umso kleiner, je grösser die Beweglichkeiten sind, so dass also mit zunehmender Temperatur die relativen Unterschiede der Beweglichkeiten verschiedener Ionen sich immer mehr ausgleichen. Aus obigen Zahlen berechnen wir z. B. die molekulare Leitfähigkeit von Chlorkalium bei grosser Verdünnung zu 131,2 und seine Ueberführungszahl zu 0,50, wie auch das Experiment die Zahlen 131 und 0,51 lieferte. Die grosse praktische Bedeutung des Gesetzes besteht darin, dass wir den Grenzwert des molekularen Leitungsvermögens bei unendlicher Verdünnung auch bei solchen Elektrolyten sicher berechnen können, bei denen wir mit dem Experiment ihn nicht zu erreichen vermögen. So können wir beim Chlorkalium diesen Grenzwert ziemlich sicher extrapolieren (S. 359), nicht aber z. B. beim Ammoniak, wie folgende Zahlen lehren:

Konzentration . . . . . =	1,0	0,1	0,01	0,001 g Aequivalente pro Liter
Mol. Leitfähigkeit von NH_3 =	0,89	3,3	9,6	28

Ammoniak ist bei den Verdünnungen, wo die Messungen bereits sehr unsicher zu werden anfangen, noch viel zu weit von völliger

[1]) M. Loeb u. W. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 2. 948 (1888).

Dissoziation entfernt, um konstantes molekulares Leitungsvermögen anzunehmen. Aus Kohlrauschs Gesetz aber berechnen wir mit voller Sicherheit mittels der Beweglichkeiten der beiden Ionen des Ammoniaks (Ammoniumhydroxyd = $NH_4 + OH$)

$$\Lambda_\infty = 64{,}2 + 174 = 238{,}2$$

als Grenzwert des molekularen Leitungsvermögens bei sehr grosser Verdünnung.

Die Auffassung, dass die in wässeriger Lösung befindlichen und galvanisch leitenden Stoffe in ihre Ionen mehr oder weniger zerfallen sind, wird somit durch die Erscheinungen und Gesetze der Elektrolyse nach jeder Richtung hin unterstützt; die von van't Hoff auf die Lösungen übertragene Regel Avogadros lässt sich auch für die Elektrolyte vollständig durchführen.

Eigentümlichkeiten der elektrolytischen Dissoziation. Die elektrolytische Dissoziation ist in ihrem Wesen prinzipiell verschieden von der gewöhnlichen Dissoziation, insofern als bei der ersteren die Dissoziationsprodukte elektrisch geladen sind, bei der zweiten nicht; die Einführung der ersteren in die Wissenschaft bedeutet deshalb eine neue Phase unserer molekularen Anschauungen, weil sie eine ganz neue Gattung von Molekülen, nämlich die elektrisch geladenen Ionen, kennen gelehrt hat. Der gleiche Stoff kann je nach Umständen elektrolytisch zerfallen oder in unelektrische Moleküle sich spalten; löst man Salmiak in viel Wasser auf, so dissoziiert er sich fast völlig im Sinne der Gleichung

$$NH_4Cl = \overset{+}{N}H_4 + \overset{-}{Cl}$$

elektrolytisch, und vergasen wir ihn unter hinreichend kleinem Druck, so zerfällt er dagegen sehr weitgehend im Sinne der Gleichung

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

in unelektrische Moleküle. Beides sind ganz verschiedene Vorgänge, zwischen denen ein innerer Zusammenhang, wenn er auch wahrscheinlich, so doch noch nicht erkannt ist.

Die Dissoziationsprodukte der gewöhnlichen Dissoziation können wir in jedem beliebigen Mengenverhältnis mischen; bei der elektrolytischen Dissoziation sind im Systeme immer so viel positive und negative Ionen zugegen, dass sie sich gerade elektrisch neutralisieren. Zur Trennung der Produkte der gewöhnlichen Dissoziation bedarf es keines anderen Aufwandes von Arbeit, als bei der Trennung der Komponenten eines Gemisches überhaupt (S. 102); bei den Produkten der elektrolytischen Dissoziation ist ausser dieser Arbeit noch die (ungeheuer viel grössere) Arbeit gegen die elektrischen Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen zu leisten. Man beobachtet eine derartige Trennung in allerdings nur unwägbarer Menge bei der

elektrostatischen Influenz der Elektrolyte[1]), woselbst die freien Elektrizitäten sich in Gestalt der Ionen auf der Oberfläche anhäufen; aber eine wägbare Menge von in dem Sinne „freien Ionen", dass sie nicht von entgegengesetzt geladenen begleitet wären, hat noch niemand unter den Händen gehabt. Es dürfte dies sich auch kaum bewerkstelligen lassen, weil der Anhäufung gleichartiger freier Ionen die ganz enormen elektrischen Abstossungskräfte widerstehen.

Diffusion von Elektrolyten. Die vorstehenden Bemerkungen liefern uns gleichzeitig die Erklärung dafür, warum wir nicht durch eine ähnliche Versuchsanordnung, wie S. 348 beschrieben, zu einer Trennung der Ionen gelangen können. Lassen wir ein dissoziiertes Gas (z. B. durch enge Oeffnungen) diffundieren, so werden sich seine Komponenten wenigstens teilweise dadurch trennen, dass die leichter bewegliche Komponente der langsamen voraneilt; anders hingegen bei der elektrolytischen Dissoziation. Denken wir z. B. zwei verschieden konzentrierte, aber hinreichend verdünnte Lösungen von Salzsäure, um von den nicht dissoziierten Molekülen HCl absehen zu können, miteinander in Berührung gebracht; dann wird, wie auf jedes in Lösung befindliche Molekül, sowohl auf das positiv geladene Wasserstoffion als auch auf das negativ geladene Chlorion die gleiche vom Gefälle des osmotischen Druckes herrührende Kraft ausgeübt werden, welche sie von Orten höherer zu Orten niederer Konzentration hinführt. Nun besitzt aber, wie wir aus dem Leitungsvermögen wissen, das Wasserstoffion eine grössere Beweglichkeit als das Chlorion (S. 364); es wird jenes dementsprechend dem letzteren voraneilen, und somit wird tatsächlich eine teilweise Scheidung der beiden Ionen vor sich gehen.

Diese kann aber nur in unwägbarer Menge erfolgen. Denn dadurch, dass die verdünntere Lösung einen Ueberschuss an H-Ionen, die konzentriertere einen Ueberschuss an Cl-Ionen erhält, wird jene positiv, diese negativ elektrisch geladen. Infolge dieser elektrischen Ladungen entsteht aber eine elektrostatische Kraftwirkung, welche das H-Ion von Orten niederer zu solchen höherer und das Cl-Ion von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration hintreibt; es wird hiedurch die Diffusion der H-Ionen verlangsamt, diejenige der Cl-Ionen beschleunigt und der stationäre Zustand muss offenbar der sein, dass beide Ionen mit gleicher Geschwindigkeit diffundieren. Eine Scheidung derselben findet also nur im ersten Augenblicke und wegen der grossen elektrostatischen Kapazität der Ionen nur in unwägbarer Menge statt; die Zersetzungsprodukte der elektrolytischen Dissoziation lassen sich durch Diffusion nicht wie die der gewöhnlichen Dissoziation in merkbarer Weise voneinander trennen. Es gelingt dies hingegen leicht, wenn wir die bei der Diffusion entstehenden elektrostatischen Ladungen entfernen, d. h. wenn wir die Lösung elektrolysieren.

[1]) Ostwald u. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **8.** 120 (1889).

Die Theorie der Diffusion gelöster Elektrolyte ergibt sich nunmehr folgendermaassen[1]): Es sei in einem mit der Lösung eines weitgehend dissoziierten binären Elektrolyten erfüllten Diffusionszylinder in der Höhe x die Konzentration η in dem gesamten Querschnitt q und der osmotische Druck jedes einzelnen Ions sei p, an der Stelle $x+dx$ seien jene Grössen $\eta - d\eta$ und $p - dp$; das Volum des herausgeschnittenen Stückes ist also $q\,dx$, und es enthält die Menge $\eta q\,dx$ g-Mol. des Elektrolyten (z. B. Salzsäure). Auf letzteren wirkt die Kraft $q\,dp$, pro g-Mol. also $\frac{1}{\eta}\frac{dp}{dx}$; der Reibungswiderstand, den die beiden Ionen bei ihrer Bewegung zu überwinden haben, beträgt nach S. 361 $\frac{1}{U}$ für das Kation und $\frac{1}{V}$ für das Anion. Die Menge von jedem Ion, die in dem Zeitelement dz durch den Querschnitt des Diffusionszylinders wandern würde, wenn nur die vom osmotischen Druck herrührenden Kräfte wirkten, ergibt sich als Produkt Querschnitt $\times$ Konzentration $\times$ Kraft pro g-Mol. $\times$ Beweglichkeit $\times$ Zeit zu

$$-Uq\frac{dp}{dx}dz, \text{ bezw. } -Vq\frac{dp}{dx}dz.$$

In Wirklichkeit aber treten die oben beschriebenen elektrostatischen Kräfte mit ins Spiel, welche die Geschwindigkeit beider Ionen ausgleichen und deren elektrostatisches Potential P betragen möge; dann wirkt pro g-Ion die elektrostatische Anziehung oder Abstossung $-\frac{dP}{dx}$, bezw. $+\frac{dP}{dx}$ und für die Menge von jedem Ion, die unter dem Einfluss dieser Kräfte allein durch den Querschnitt wandern würde, berechnen wir mittels des gleichen Produkts wie oben:

$$-Uq\eta\frac{dP}{dx}dz, \text{ bezw. } +Vq\eta\frac{dP}{dx}dz.$$

Tatsächlich wirken beide Kräfte gemeinsam, und für die Salzmenge, die in Wirklichkeit in der Zeit dz durch den Querschnitt wandert, finden wir demgemäss

$$dS = -Uqdz\left(\frac{dp}{dx}+\eta\frac{dP}{dx}\right) = -Vqdz\left(\frac{dp}{dx}-\eta\frac{dP}{dx}\right)$$

oder nach Eliminierung von $\frac{dP}{dx}$

$$dS = -\frac{2UV}{U+V}q\frac{dp}{dx}dz.$$

Nun ist nach den Gesetzen des osmotischen Drucks (S. 151)

$$p = \eta RT.$$

Führen wir dies ein, so wird

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 2. 613 (1888).

$$dS = -\frac{2UV}{U+V} RTq \frac{d\eta}{dx} dz.$$

Der Vergleich dieser Formel mit der auf S. 160 erhaltenen lehrt (worin wir die Konzentration mit c bezeichneten), dass

$$D = \frac{2UV}{U+V} RT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

den Diffusionskoeffizienten des Elektrolyten bedeutet.

Von U und V wissen wir bereits (S. 363), dass sie den Ionenbeweglichkeiten u und v proportional sind

$$u = FU \text{ und } v = FV. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Der Wert des Proportionalitätsfaktors F hängt von den gewählten Maasseinheiten ab; seinen Absolutwert berechnen wir aus der S. 363 abgeleiteten Gleichung von Kohlrausch, in der für einen völlig dissoziierten Elektrolyten $\alpha = 1$ zu setzen ist,

$$\varkappa = \eta F (U + V);$$

drücken wir alle Grössen in dem gleichen Maasssystem aus, so wird F natürlich $= 1$. Als solches wählen wir zweckmässig das in der Physik übliche cgs-System[1]).

Um die Leitfähigkeit $\varkappa$ in diesem Maasse zu erhalten, müssen wir sie mit 10^{-9} multiplizieren, weil ein Ohm 10^{9} (cgs) ist. Die Einheit der Ionenkonzentration ferner ist offenbar diejenige, welche im Kubikzentimeter die an die Ionen gebundene Elektrizitätsmenge $\pm$ eins enthält; wenn also ν Mole eines positiven Ions die Einheit der Elektrizitätsmenge gebunden halten, so sind im Kubikzentimeter $\frac{\eta}{\nu}$ Einheiten positiver Elektrizität und natürlich ebensoviel negativer Elektrizität enthalten. Wir finden also

$$\varkappa \, 10^{-9} = (U + V) \frac{\eta}{\nu}$$

oder nach Einführung des molekularen Leitungsvermögens (S. 363)

$$U + V = \Lambda\nu \, . \, 10^{-9} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Nun scheiden 96540 Coulomb (Ampèresekunden) = 9654 (cgs) 1 Mol eines einwertigen Ions ab (vgl. Buch IV Kap. 6); somit wird für einwertige Ionen

$$\nu = \frac{1}{9654}$$

und ferner

$$U + V = \frac{\Lambda}{9654} \, . \, 10^{-9} = 1{,}036 \, \Lambda \, . \, 10^{-13}$$

oder nach S. 363

---

[1]) Siehe darüber die Lehrbücher der Physik, z. B. Kohlrausch, Prakt. Physik, Anhang.

$$U = 1{,}036\, u \,.\, 10^{-13}, \quad V = 1{,}036\, v \,.\, 10^{-13} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Dieses sind die bereits 1879 von Kohlrausch[1]) berechneten absoluten Geschwindigkeiten, mit denen die Ionen sich bewegen, wenn auf sie die Kraft 1 wirkt, d. h. wenn z. B. in einem vom Strom durchflossenen Elektrolyten pro Zentimeter das Gefälle des Potentials 1 beträgt. Beträgt das Potentialgefälle $10^8 = 1$ Volt (konventionelle Einheit der elektromotorischen Kraft), so erhält man die Geschwindigkeiten

$$U' = 1{,}036\, u \,.\, 10^{-5}, \quad V' = 1{,}036\, v \,.\, 10^{-5}.$$

Denken wir uns also z. B. den elektrolytischen Trog S. 355 verbunden mit den Polen eines Daniellelements, dessen elektromotorische Kraft 1,11 Volt beträgt, und machen wir den Abstand der Polplatten = 1,11 cm, so haben wir ein Gefälle von 1 Volt (falls wir von dem inneren Widerstande des Elements und von Polarisation an den Elektroden absehen dürfen); ist der Trog mit verdünnter Salzsäure beschickt, so berechnet sich nach den S. 364 verzeichneten Werten von u und v

$$U' = 0{,}00329, \quad V' = 0{,}00068 \,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Man sieht also, dass diese durch den Strom gerichteten Geschwindigkeiten sehr klein sind im Verhältnis zu der ungeordneten Geschwindigkeit der hin und her fahrenden Moleküle, die wir S. 247 zur Erklärung des osmotischen Druckes einführten und die das Maass der Temperatur im Sinne der kinetischen Theorie bildet. Der Zuwachs der lebendigen Kraft, den die Ionen durch den Strom erfahren, ist also äusserst geringfügig, und die Arbeit, die der Strom leistet, wird so gut wie vollständig zur Ueberwindung der Reibung, d. h. zur Entwicklung Joulescher Wärme verbraucht.

Bei gefärbten Ionen (z. B. Anion des übermangansauren Kalis) lässt sich nach einer von O. Lodge 1887 geäusserten Idee mit Hilfe eines U-förmigen Apparats (beschrieben von mir Zeitschr. f. Elektrochemie **3**. 308, 1897) die Wanderung nicht nur dem Auge deutlich sichtbar machen, sondern es lassen sich auch die oben berechneten absoluten Ionengeschwindigkeiten in der Vorlesung mit ziemlicher Genauigkeit messen.

Führen wir in die für den Diffusionskoeffizienten abgeleitete Gleichung (1) die Werte von U und V ein nach Gleichung (3) und (4), so wird

$$D = \frac{2uv}{u+v} \,.\, \nu RT \,.\, 10^{-9}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

es erübrigt nur noch, die Gaskonstante R in dem gleichen Maasssystem auszudrücken, d. h. bei ihrer Auswertung als Einheit des Volumens den Kubikzentimeter und als Einheit der Ionenmenge diejenige zu

[1]) Wied. Ann. **6**. 160 (1879).

wählen, die die Elektrizitätsmenge 1 enthält; nun beträgt der Druck in einem Raume, der pro Kubikzentimeter jene Ionenmenge enthält, nach S. 44 bei $T = 273$

$$22420\ \nu \text{ Atm.} = 22420 \times 981000 \times 1{,}033\ \nu \text{ abs. Einh.},$$

und es wird somit im cgs-System $\left(\text{für einwertige Ionen } \nu = \frac{1}{9654}\right)$:

$$RT = 2{,}351\ \frac{T}{273} \times 10^6 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Führen wir dies in (5) ein, so erhalten wir den Diffusionskoeffizienten im absoluten Maasse, d. h. die Salzmenge, die in der Sekunde durch den Querschnitt eines Quadratzentimeters wandert, wenn pro Zentimeter das Gefälle der Konzentration 1 ist; in welchem Maasse wir die Salzmenge ausdrücken, ist gleichgültig, wenn wir nur die Konzentration (= Salzmenge $\times$ cm^{-3}) in gleichem Maasse messen: allein wir müssen beachten, dass den in der Literatur mitgeteilten Zahlenwerten des Diffusionskoeffizienten als Einheit der Zeit der Tag zu Grunde liegt, und es muss noch der Faktor $8{,}64 \times 10^4$ (Zahl Sekunden des Tages) hinzutreten, um den Diffusionskoeffizienten D ausgedrückt im üblichen Maasssystem zu erhalten:

$$D = \frac{2uv}{u+v}\ \nu \,.\, 2{,}351 \,.\, \frac{T}{273} \times 10^6 \times \overline{10}^{9} \,.\, 8{,}64 \times 10^4 \quad . \quad (7)$$

oder vereinfacht und für $T = 273 + 18$ umgerechnet

$$D = 0{,}04485\ \frac{uv}{u+v}\ [1 + 0{,}0034\ (t - 18)] \quad . \quad . \quad (8)$$

Der Temperaturkoeffizient berechnet sich für 18° theoretisch aus dem der Ionenbeweglichkeiten und dem des osmotischen Drucks in völliger Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zu 0,024 bei Basen und Säuren und zu 0,026 bei Neutralsalzen; folgende Tabelle enthält die auf 18° umgerechneten Beobachtungen Scheffers[1]) und die aus den Ionenbeweglichkeiten u und v nach Gleichung (8) theoretisch berechneten Werte:

Substanz	D beob.	D theor.	Substanz	D beob.	D theor.
HCl	2,30	2,45	$NaNO_3$ . .	1,03	1,15
HNO_3 . . .	2,22	2,29	NaCOOH . .	0,95	1,00
KOH	1,85	2,13	$NaCH_3COO$.	0,78	0,86
NaOH . . .	1,40	1,58	NH_4Cl . . .	1,33	1,46
NaCl . . .	1,11	1,19	KNO_3 . . .	1,30	1,41

Eine eingehende experimentelle Studie über die Genauigkeit der Diffusionstheorie verdankt man W. Oeholm[2]); in folgender Tabelle

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **2.** 390 (1888).

[2]) Diffusion von Elektrolyten, Akademische Abhandlung, Helsingfors 1902.

sind die an ca. 0,01 normalen, also hinreichend verdünnten Lösungen bei 18° gewonnenen Zahlen zusammengestellt:

Substanz	D beob.	D theor.	Substanz	D beob.	D theor.
HCl	2,32	2,45	KCl	1,46	1,46
KOH . . .	1,90	2,13	KJ	1,46	1,47
NaOH . . .	1,43	1,58	LiCl . . .	1,00	0,994
NaCl . . .	1,17	1,19	CH_3COOH .	[0,930]	1,37

Da Essigsäure bei den angewandten Konzentrationen nur zum sehr geringen Teile dissoziiert ist, so bleibt der beobachtete Wert 0,93 erheblich hinter dem für völlige Dissoziation berechneten (1,37) zurück. Im übrigen wird man, wenn man bedenkt, dass die Daten zur theoretischen Berechnung des Diffusionskoeffizienten den Gasgesetzen und elektrischen Messungen entnommen, dass also Kapitel der Physik miteinander in Beziehung gebracht sind, zwischen denen man zuvor einen Zusammenhang kaum vermutet hatte, den Grad der Uebereinstimmung, besonders bei den neuen Messungen Oeholms, überraschend finden. Uebrigens erklärt sich der Umstand, dass nicht nur bei Essigsäure, sondern auch bei den andern Stoffen die berechneten Werte in der Regel ein wenig grösser sind als die beobachteten, zum Teil aus der nicht vollkommenen Dissoziation, indem die nicht dissoziierten Moleküle langsamer diffundieren als die freien Ionen.

Auch die Theorie der Diffusion von Salzgemischen lässt sich vollständig entwickeln; die Erfahrung bestätigt auch hier die Forderungen der Theorie, wie bereits von mir (1888) angedeutet und hierauf eingehend von Arrhenius durch eine Reihe von Versuchen gezeigt wurde (Zeitschr. physik. Chem. **10.** 51, 1892; vgl. ferner die interessanten Studien von U. Behn, Wied. Ann. **61.** 54, 1897, und von Abegg u. Bose, Zeitschr. physik. Chem. **30.** 545, 1899).

Messen wir molekuläres Leitungsvermögen, Ionenbeweglichkeiten, Diffusionskoeffizienten und Gaskonstante nach einem konsequent durchgeführten Maasssystem, so wird einfach

$$\Lambda = U + V$$

und nach (5)

$$\frac{1}{D} = \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{V}\right)\frac{1}{RT}.$$

Während also das molekulare Leitungsvermögen einfach die Summe der Ionenbeweglichkeiten beträgt, ist der reziproke Wert des Diffusionskoeffizienten proportional der Summe der reziproken Werte der Beweglichkeiten, also ebenfalls eine additive Eigenschaft.

Reibung der Ionen. Aus den S. 369 gefundenen Beweglichkeiten der Ionen lassen sich auch ihre Reibungen im absoluten Maass

berechnen; da die Geschwindigkeiten, die die Ionen annehmen, wenn auf ν-Aequivalente die Kraft 1 wirkt, nach Gleichung (4)

$$U = 1{,}036\, u \times 10^{-13}, \text{ bezw. } V = 1{,}036\, v \times 10^{-13}$$

betragen, so muss pro ν-Aequivalente die Kraft

$$\frac{1}{1{,}036\, u \times 10^{-13}}, \text{ bezw. } \frac{1}{1{,}036\, v \times 10^{-13}} \text{ abs. Einh.}$$

oder pro g-Ion die Kraft

$$K = \frac{1}{1{,}036\, u \times 10^{-13} \,.\, 981\,000\, \nu} = \frac{0{,}950}{u}, \text{ bezw. } \frac{0{,}950}{v} \times 10^{+11} \text{ kg} \quad (9)$$

wirken, damit die Ionen sich mit der Geschwindigkeit 1 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ bewegen (Kohlrausch).

Auf einen Nichtelektrolyten können wir die gleichen Formeln, wie auf ein Salz anwenden, wenn wir $u = v$ setzen, und es berechnet sich seine Beweglichkeit nach Gleichung (8):

$$u = \frac{D}{0{,}02242\,[1 + 0{,}0034\,(t - 18)]}$$

und mit Berücksichtigung von (9)

$$K = \frac{2{,}13}{D}\,[1 + 0{,}0034\,(t - 18)] \times 10^9 \text{ kg} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Wir wollen Gleichung (9) und (10) dazu benützen, um für ein Ion und ein elektrisch neutrales Molekül von jedenfalls nahestehendem molekularem Bau den Reibungswiderstand zu berechnen. Die Leitfähigkeit v des Ions der Kapronsäure, $H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—C\lessdot^{O}_{OH}$, beträgt bei 10^0 18, und somit die Kraft in Kilogramm, die erforderlich, um ihm eine Geschwindigkeit von 1 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ zu verleihen, nach (9)

$$K = 5{,}3 \times 10^9.$$

Aus der bei der gleichen Temperatur gemessenen Diffusionskonstanten (0,38) des Mannits ($C_6H_{14}O_6$) berechnen wir nach Gleichung (10)

$$K = 5{,}5 \times 10^9.$$

Dass diese Reibungswiderstände sich so nahe gleich ergeben, trotzdem sie auf ganz verschiedenen Wegen gefunden sind, kann als ein neuer Beweis dafür gelten, dass die vorstehenden Entwicklungen sich auf einer sicheren Basis bewegen. — Eine Reihe ähnlicher Vergleiche findet man in nachfolgender Tabelle[1]):

[1]) Euler, Wied. Ann. Jubelband S. 273 (1897).

Anion bezw. Kation der	Mol.-Gew.	v bezw. u	$K.10^{-9}$	Diffundierende Substanz	Mol.-Gew.	D	$K.10^{-9}$	Temperatur
Essigsäure . .	59	45	2,1	Essigsäure .	60	0,90	2,4	18
Weinsäure . .	149	80	3,2					
Traubensäure .	149	30	3,2	Weinsäure .	150	0,50	4,2	18
Isobutylschwefelsäure . . .	153	29	3,3	Traubensäure	150	0,52	4,1	18
Ammoniumion .	18	64	1,5	Ammoniak .	17	1,64	1,3	19

Andere Lösungsmittel. Die bei Wasser im ausgesprochensten Maasse vorhandene Fähigkeit, gelöste Stoffe in die Ionen zu spalten und so elektrolytisch gut leitende Lösungen zu liefern, trifft man zwar auch bei anderen Lösungsmitteln, jedoch meistens nur in äusserst geringem Maasse und fast nirgends dem Wasser vergleichbar, an.

Zu beachten ist jedoch, dass die elektrolytische Leitfähigkeit ausser von der Zahl der Ionen, d. h. dem Grade der Dissoziation, nach S. 363 auch von ihren Beweglichkeiten abhängt. Nach den Entwicklungen der vorstehenden Seiten ist auch die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit ein Maass hiefür; diese Bemerkung ist wichtig, weil man bei schwach dissoziierenden Lösungsmitteln weder Λ_∞ direkt bestimmen, noch α wegen seiner Kleinheit aus Gefrierpunktsmessungen ableiten kann, also um in der Gleichung

$$\varkappa = \alpha\eta\,(u + v)$$

α und $\Lambda_\infty = u + v$ einzeln bestimmen zu können, geradezu auf die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit angewiesen ist. Immerhin haben aber die bisherigen Messungen so viel ergeben, dass die Ionenbeweglichkeiten, wenn sie auch von Lösungsmittel zu Lösungsmittel beträchtlich variieren (z. B. fand Kawalki [1]) die Beweglichkeiten einer grossen Anzahl Ionen in Alkohol 0,34mal so gross als in Wasser), so doch wenigstens der Grössenordnung nach ungeändert bleiben, so dass wir in der Leitfähigkeit gelöster Substanzen ein annäherndes Maass der dissoziierenden Kraft des betreffenden Lösungsmittels besitzen.

Ueber die Fähigkeit der Lösungsmittel, gelöste Stoffe in die Ionen zu spalten, können wir folgende Betrachtung anstellen [2]). Offenbar spielen die elektrostatischen Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen eines Elektrolyts eine entscheidende Rolle bei der elektrolytischen Dissoziation überhaupt; es wirken jene Kräfte natürlich dahin, dass eine Vereinigung zum elektrisch neutralen Molekül stattfindet. Man muss also annehmen, dass anderweitige Wirkungen, deren Natur uns noch unbekannt ist (vielleicht die kinetische Energie der Komponenten des Moleküls), auf Trennung hinarbeiten, und dass aus der Konkurrenz dieser nach entgegengesetzten Richtungen wirkenden

[1]) Wied. Ann. **52.** 300 (1894).

[2]) Nernst, Gött. Nachr. Nr. 12 (1893); Zeitschr. physik. Chem. **13.** 531 (1894).

Ursachen das Dissoziationsgleichgewicht entsteht. Schwächt man die elektrostatischen Kräfte, so muss demnach die elektrolytische Dissoziation zunehmen; nun lehrt bekanntlich die Elektrostatik, dass zwei entgegengesetzt geladene Punkte sich umso schwächer anziehen, je grösser die Dielektrizitätskonstante (S. 314) des Mediums ist, in dem sie sich befindet, und daraus folgt, dass ceteris paribus die elektrolytische Dissoziation umso stärker sein muss, je grösser die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist, in dem die Ionen gelöst sind. Folgende Zusammenstellung zeigt die Bestätigung obiger Vermutung:

Medium	Dielektrizitätskonstante	Elektrolytische Dissoziation
Gasraum . .	1,0	Nicht nachweisbar bei gewöhnlicher Temperatur.
Benzol . . .	2,3	Aeusserst geringes, aber sicher nachweisbares Leitungsvermögen lässt auf spurenweise Dissoziation schliessen.
Aether . . .	4,1	Merkliches Leitungsvermögen gelöster Elektrolyte.
Alkohol . .	25	Ziemlich starke Dissoziation.
Ameisensäure .	62	Starke Dissoziation gelöster Salze.
Wasser . . .	80	Sehr starke Dissoziation.

Diese und eine Reihe weiterer Beispiele setzen einen deutlichen Parallelismus zwischen elektrolytischer Dissoziation gelöster Stoffe und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ausser Zweifel; doch ist nicht zu vergessen, dass ein absoluter Parallelismus nicht zu erwarten ist, weil noch andere Einflüsse als möglich sich vorhersehen lassen, insbesondere wir nichts darüber aussagen können, inwieweit die auf Trennung der Ionen hinarbeitenden Wirkungen mit der Natur des Mediums variieren.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten der Ameisensäure als Lösungsmittels, das Zanninovich-Tessarin (Zeitschr. physik. Chem. **21.** 35, 1896) eingehend untersucht hat. Salze, wie NaCl, KBr etc., sind in diesem Lösungsmittel nicht viel weniger als in Wasser dissoziiert, wie übereinstimmend Messungen der Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung zeigten; Chlorwasserstoff hingegen leitet fast gar nicht und besteht zudem grossenteils aus Doppelmolekülen; ebenso leitet Trichloressigsäure, die in Wasser weitgehend dissoziiert ist, in Ameisensäure bei normalem Molekulargewicht fast gar nicht. Es zeigt dies besonders deutlich, dass, wie a priori zu erwarten war, neben dem zweifellos vorhandenen Einfluss der Dielektrizitätskonstante noch andere spezifische Einflüsse sich geltend machen. Wahrscheinlich steht hier in erster Linie eine Assoziation der Ionen mit Molekülen des Lösungsmittels. — Methylalkohol als Lösungsmittel untersuchten eingehend Carrara (Zeitschr. physik. Chem. **19.** 699. 1896), ferner Zelinsky und Krapiwin (Ibid. **21.** 35, 1896), Aceton St. v. Laszczynski (Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 55. 214, 1895) und Carrara (Gaz. chim. **27.** [1] 207, 1897); wegen weiterer Literatur auf diesem interessanten Gebiete vgl. Jahrbuch der Elektrochemie seit 1895 (Halle bei W. Knapp).

Erwähnung verdient, dass die Lösungsmittel mit starker dissoziierender Kraft gleichzeitig solche sind, die zu Polymerisation im flüssigen Zustande neigen (Nernst,

Zeitschr. physik. Chem. **14.** 624, 1894; Dutoit u. Aston, Compt. rend. **125.** 240, 1897). Dieser Umstand spricht offenbar zu Gunsten der Annahme, dass die elektrolytische Dissoziation durch Assoziation der freien Ionen an die Moleküle des Lösungsmittels befördert wird, eine umso plausiblere Annahme, als, wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden, die Ionen sehr leicht geneigt sind, Molekülverbindungen einzugehen.

Hiemit scheint dann fernerhin die Tatsache in Beziehung zu stehen, auf die besonders F. Kohlrausch (Pogg. Ann. **159.** 270, 1875) hingewiesen hat, dass wir bei gewöhnlichen Temperaturen gut elektrolytisch leitende reine Flüssigkeiten nicht kennen, dass also erst in Mischungen die elektrolytische Leitung in den Vordergrund tritt.

Werners Theorie der Molekülverbindungen. Während wir bei der Betrachtung der Kohlenstoffverbindungen (S. 286 ff.) uns einer rein unitarischen Behandlungsweise bedienen konnten, tritt bei der Mehrzahl der anorganischen Verbindungen, besonders bei den Salzen, Säuren und Basen die schon von Berzelius benützte dualistische Auffassungsweise in ihr Recht, die, wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, auf die Spaltung in positive und negative Ionen zurückzuführen ist. Werner hat gezeigt, wie die Untersuchung der Ionenspaltung wichtige Anhaltspunkte für die Ermittlung der Konstitution der sogen. Molekülverbindungen, speziell der Metallammoniakverbindungen, liefern kann.

Den Ausgangspunkt dazu bilden folgende Beobachtungen. Von den Metallammoniakverbindungen der dreiwertigen Metalle Kobalt, Chrom, Rhodium kennen wir vier Reihen mit je 3, 4, 5 und 6 Molekülen Ammoniak. Betrachten wir z. B. die Chloride, so haben wir als das ammoniakreichste Glied die Luteosalze $Me(NH_3)_6\,Cl_3$, worin Me eines der erwähnten Metalle ist. In der Lösung dieses Salzes sind wie bei anderen Metallchloriden die Chloratome als Ionen abdissoziiert, wie sich aus der Leitfähigkeit und auch aus dem chemischen Verhalten, z. B. der sofortigen Reaktion mit Silbernitrat, der Zersetzbarkeit durch Schwefelsäure unter Abspaltung von Salzsäure u. s. w. ergibt. Wenn diese Verbindung ein Molekül Ammoniak verliert und in das Purpureosalz $Me(NH_3)_5Cl_3$ übergeht, so tritt die merkwürdige Erscheinung auf, dass eines von den Chloratomen nicht mehr als Ion abspaltbar ist. Man kann dies symbolisch durch die Formel

$$\left(\begin{matrix}Me(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2$$

bezeichnen, womit ausgedrückt werden soll, dass der innerhalb der Klammer stehende Komplex bei der Auflösung nicht dissoziiert. Geht man nun zu den nächsten Gliedern über, so findet man, dass immer, wenn die Verbindung um ein Ammoniakmolekül ärmer geworden ist, ein Chloratom aufhört, als Ion zu fungieren. Man kommt so zu folgender Reihe:

$$\left(Me(NH_3)_6\right)Cl_3 \qquad \left(\begin{matrix}Me(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2 \qquad \left(\begin{matrix}Me(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl \qquad Me\left(\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_3\end{matrix}\right)$$

Luteosalze. Purpureosalze. Praseosalze. Hexaminsalze.

Das letzte Glied der Reihe ist nicht dissoziiert.

Die Reihe der Kationen dieser Salze ist

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Aehnlich entstehen durch Substitution von Chlorionen in Verbindungen des zweiwertigen Platins der Reihe nach die Salze:

$$\left(Pt(NH_3)_4\right)Cl_2 \quad \left(Pt\overset{(NH_3)_3}{Cl}\right)Cl \quad \left(Pt\overset{(NH_3)_2}{Cl_2}\right) \quad \left(Pt\overset{NH_3}{Cl_3}\right)K \quad \left(PtCl_4\right)K_2$$

Die Stelle des Ammoniaks in den angeführten Beispielen kann auch durch andere neutrale Atomgruppen, namentlich durch Wasser vertreten werden. So kennen wir die Roseoverbindungen $\left(Me\overset{(NH_3)_5}{H_2O}\right)Cl_3$ und die Tetraminroseoverbindungen $\left(Me\overset{(NH_3)_4}{(H_2O)_2}\right)Cl_3$. In diesen ist das Radikal dreiwertig geblieben, weil der Substituent neutral war. Führt man 6 Wassermoleküle ein, so gelangt man zu den Hexahydraten und es ist dies in der Tat diejenige Verbindungsform, die bei den Schwermetallen am häufigsten vorkommt. Wenn ein Hydrat mehr als 6 Wasser enthält, wie z. B. die Vitriole, so hat man dies nach Werner so zu erklären, dass auch das Anion Wasser bindet.

Einen interessanten Fall einer „Hydratisomerie" haben Werner und Gubser[1]) in den Chromichloriden gefunden. Es ist schon längst bekannt, dass diese wie auch die andern Chromisalze in zwei Modifikationen, einer grünen und einer violetten, existieren. Die festen Salze haben beide die Zusammensetzung $CrCl_3 . 6H_2O$. In Lösung geht die grüne Form in die violette über, wobei die Leitfähigkeit etwa auf das Dreifache steigt. In der violetten Lösung sind die drei Chloratome als Ionen vorhanden, es hat die Konstitution $(Cr(H_2O)_6)Cl_3$; in der grünen Lösung ist nur ein Chloratom als Ion vorhanden, seine Konstitution ist $\left(Cr\overset{(H_2O)_4}{Cl_2}\right)Cl + 2H_2O$. Dass hier wirklich zwei Wassermoleküle anders gebunden sind als die übrigen, geht auch daraus hervor, dass das grüne Salz in das Tetrahydrat übergehen kann, ohne eine von seinen charakteristischen Eigenschaften zu verlieren.

Man sieht aus diesen Beispielen, dass ein negatives Atom auf zwei verschiedene Weisen gebunden sein kann: einmal so, dass es sich leicht als Ion abspaltet, ein andermal so, dass es mit dem Metallatom zusammen ein Radikal bildet; der letztere Fall tritt ein, wenn es die Stelle von Ammoniak oder Wasser einnimmt. Werner stellt sich dies so vor, dass im letzteren Falle die Radikale direkt an das Metallatom gebunden sind, sich also in der „inneren Sphäre" befinden. Ionen, welche andere Molekülgattungen in dieser Weise addiert haben, nennt man „komplexe Ionen". — Die Zahl der direkt gebundenen Radikale ist eine für das betreffende Metall charakteristische Konstante, die „Koordinationszahl"; sie ist von der Valenz zu unterscheiden.

In einer sehr bemerkenswerten Arbeit von Abegg u. Bodländer (Zeitschr. anorgan. Chem. **20.** 453, 1899) wird gezeigt, wie die Affinität der Elemente zum Elektron insbesondere auch für die Bildung komplexer Verbindungen massgebend

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **34.** 1579 (1901).

ist; je weniger fest ein Ion seine elektrische Ladung hält, um so leichter vermag es im allgemeinen „Molekülverbindungen" zu bilden. Einer exakten Durchführung des Gedankens steht allerdings der Umstand im Wege, dass die „Elektroaffinität" einer sicheren Bestimmung noch nicht zugänglich ist.

Zwitterionen. Eine eigentümliche Art von Ionen muss sich bilden, worauf Küster[1]) zuerst hingewiesen hat, wenn von einem elektrisch neutralen Molekül gleichzeitig ein positives und ein negatives (ein- oder mehrwertiges) Ion abgespalten wird; es bleibt dann ein im ganzen zwar elektrisch neutrales Molekül zurück, das aber insofern als Ion anzusprechen ist, weil es freie (sich in summa kompensierende) elektrische Ladungen enthält; Küster hat hierfür den Namen „Zwitterion" vorgeschlagen. Ein Beispiel dafür sind das Methylorange und überhaupt die nach der Formel

$$N(CH_3)_2 - R - SO_3H$$

konstituierten Substanzen, die in Lösung zugleich als Basis (als Derivat des Ammoniaks) und als Säure (Sulfosäure) fungieren können und daher in wässeriger Lösung das Zwitterion

$$\overset{+}{N}H(CH_3)_2 - R - \overset{-}{S}O_3$$

zu bilden vermögen. Offenbar deckt sich der Begriff des „Zwitterions" mit dem eines „inneren Salzes" im wesentlichen; die neuere Theorie lässt jedoch die Möglichkeit zweier Isomeren zu, je nachdem die Ladungen frei bleiben oder sich ausgleichen. Experimentell ist jedoch über die Existenz dieser beiden Isomeren (die dem Unterschied zwischen z. B. dissoziierter und nicht dissoziierter Essigsäure entsprechen würden) nichts bekannt.

Es wäre offenbar von grosser Wichtigkeit, ein Mittel zum Nachweis der Zwitterionen zu besitzen; da auf das gesamte Ion ein elektrisches Feld keine Kraftkomponente liefert, so verraten sie sich nicht wie die gewöhnlichen Ionen durch ihre Leitfähigkeit. Wohl müsste ein elektrisches Feld ein Drehungsmoment auf die freien Ladungen ausüben und daher richtend auf die Zwitterionen einwirken, doch ist hierüber noch nichts bekannt. Möglicherweise kommen Zwitterionen häufiger vor, als man bisher angenommen hat, und um nur ein Beispiel zu erwähnen, so könnte der Kohlenstoff im Kohlenoxyd als vierwertig gelten, wenn man letzterem Stoffe die Konstitution

$$\overset{+}{C}=O$$

zuschreiben wollte; allein diese Auffassung lässt sich zur Zeit weder beweisen noch widerlegen.

Glühende Gase. Hierfür hat Arrhenius[2]) auf Grund eigener Versuche die Ansicht entwickelt, dass auch die relativ bedeutende Leitfähigkeit glühender Gase eine elektrolytische und daher durch die Gegenwart freier Ionen bedingte sei. Es wurde die Flamme eines

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **18.** 136; vgl. auch Winkelblech, Zeitschr. physik. Chem. **36.** 546 (1901).

[2]) Wied. Ann. **42.** 18 (1891).

Bunsenbrenners mittels eines Zerstäubers mit einem Gemisch von Luft und kleinen Tröpfchen verschiedener Salzlösungen gespeist und so auf einen konstant bleibenden und wenigstens annähernd messbaren Salzgehalt gebracht; letzterer war natürlich der Konzentration der angewandten Lösung proportional und wurde durch photometrische Messung im absoluten Maasse bestimmt. Indem die Intensität eines durch zwei in die Flamme gestellte Platinelektroden geschickten galvanischen Stromes gemessen wurde, konnte das Leitungsvermögen des glühenden Salzdampfes bestimmt werden; die salzfreie Flamme besitzt eine verhältnismässig nur kleine Leitfähigkeit. Bei allen Alkalisalzen war das Leitungsvermögen nahe der Quadratwurzel aus dem Gehalte proportional und unabhängig von der Natur des negativen Bestandteils des Salzes, indem z. B. alle Kalisalze bei äquivalenten Konzentrationen gleich gut leiteten. Mit dem Atomgewichte stieg die Leitfähigkeit des Alkalimetalles. Mischungen von Kalium- und Natriumsalzdämpfen zeigten eine Leitungsfähigkeit, wie sie sich für Mischungen zweier Elektrolyte in wässeriger Lösung berechnen lässt. Säuren und Ammoniumsalze leiteten nicht merkbar; bei den Salzen der Schwermetalle zeigte sich nur spurenweise Leitfähigkeit. Das Verhalten der Erdalkalien war ein viel komplizierteres.

Die Reaktion, welche zur Bildung freier Ionen führt, besteht nach Arrhenius in einer Einwirkung des Wasserdampfes der Flamme auf das Alkalisalz, welche z. B. nach dem Schema

$$KCl + H_2O = HCl + KOH$$

vor sich geht; das gebildete Hydroxyl spaltet sich sodann zu einem geringen Bruchteile in die Ionen:

$$KOH = \overset{+}{K} + \overset{-}{OH}.$$

Da der direkten Beobachtung zufolge die entstandene Säure in der Flamme nicht leitet, so folgt aus dieser Anschauung unmittelbar das experimentell gefundene und im ersten Augenblick sehr überraschende Resultat, dass Salze mit gleichem positiven Ion in äquivalenten Konzentrationen gleich gut leiten. Auch eine Anzahl anderer Erscheinungen, wie insbesondere der Umstand, dass das Leitungsvermögen proportional der Quadratwurzel der Konzentration ansteigt, findet in obiger Anschauung ihre Erklärung; alle schwach dissoziierten Elektrolyte zeigen, wie wir im dritten Buche sehen werden, ein solches Verhalten.

Historische Bemerkung. Die Idee der elektrolytischen Dissoziation, die auf so verschiedenartige Gebiete der Physik und Chemie befruchtend und umgestaltend gewirkt hat, besitzt wie jede derartige Entdeckung ihre Vorgeschichte. Im Jahre 1857 entwickelte Clausius[1]) bereits aus den Gesetzen der elektrolytischen Leitung die Anschauung, dass in einem derartigen Leiter freie Ionen mindestens eine spuren-

[1]) Pogg. Ann. **101.** 338 (1857).

weise und zeitweilige Existenz führen müssen. Von ähnlichen Gesichtspunkten geleitet, kam 1880 H. v. Helmholtz[1]) zu einer gleichen Anschauung. „Da die schwächsten verteilenden elektrischen Anziehungskräfte ebenso vollständiges Gleichgewicht der Elektrizität im Innern von elektrolytischen Flüssigkeiten erzeugen, wie in metallischen Leitern: so ist anzunehmen, dass der freien Bewegung der positiv und negativ geladenen Ionen keine andern (chemischen) Kräfte entgegenstehen als allein ihre elektrischen Anziehungs- und Abstossungskräfte.“ In diesem Satze hat Helmholtz den Grundgedanken der Theorie der elektrolytischen Dissoziation bereits mit grosser Klarheit ausgesprochen. In experimenteller Hinsicht sind die kryoskopischen Forschungen Raoults von Bedeutung, der bereits im Jahre 1884 darauf hinwies[2]), dass die anomal grossen Gefrierpunktserniedrigungen der Salze in wässeriger Lösung in einem deutlichen Zusammenhang zur Zahl ihrer Ionen stehen, und sogar (annähernde) Regeln angegeben hat, um aus der Zahl und der Wertigkeit der Ionen die Gefrierpunktsdepression von Salzen zu berechnen. Die weitere Durchführung der obigen Gedanken und die Aufstellung exakter Formeln verdankt man jedoch erst Arrhenius (1887), der einerseits die Natur und Zahl der Ionen zu bestimmen lehrte und anderseits die Fruchtbarkeit der Theorie durch eine Reihe von Anwendungen in ein helles Licht brachte[3]) und so erst ein in sich abgeschlossenes Lehrgebäude errichtete.

VIII. Kapitel.

Die physikalischen Eigenschaften der Salzlösungen.

Notwendigkeit des additiven Verhaltens. Eine hinreichend verdünnte Salzlösung enthält den Elektrolyten im Zustande vollständiger Dissoziation; der gelöste Stoff ist also ein Gemisch verschiedenartiger Moleküle, nämlich der Ionen. Nun ist es eine allgemeine Erfahrung, dass in einer verdünnten Lösung, gerade so wie es bei einem Gasgemische (S. 101) der Fall ist, jede Komponente ihre Eigenschaften unverändert beibehält, und dass man also die Eigenschaften des Gemisches angeben kann, wenn man die der einzelnen Komponenten kennt. Hieraus fliesst dann unmittelbar der fundamentale Satz, dass die Eigenschaften einer Salzlösung aus denen der freien Ionen sich additiv zusammensetzen.

Da auch dieser einfache Satz, den wir in seiner Anwendung auf die elektrische Leitfähigkeit bereits im vorigen Kapitel bestätigt gefunden haben, in auffallender Weise Missdeutungen erfahren hat, so

---

[1]) Wied. Ann. **11.** 737 (1880).
[2]) Compt. rend. v. 18. Aug. 1884.
[3]) Siehe Zeitschr. physik. Chem. von 1887 an.

sei ausdrücklich vor einigen irrtümlichen Anwendungen gewarnt. Der Satz setzt einen vollständig dissoziierten Elektrolyten voraus; wie die Verhältnisse in dem Falle liegen, dass die Dissoziation nur unvollständig ist, darüber lässt sich a priori gar nichts sagen. Er kann unter Umständen auch für nicht vollständig dissoziierte Elektrolyte gelten, und zwar wird dies offenbar in allen Fällen zutreffen, in denen die betreffende Eigenschaft sich nicht bei dem Zusammentritte der Ionen zum elektrisch neutralen Molekül ändert. Wie weit dies im gegebenen Falle zutrifft, hängt augenscheinlich davon ab, ob die betreffende Eigenschaft ausgesprochen additiv ist oder nicht. Ein Grund, das oben abgeleitete Gesetz zu verwerfen, weil es bisweilen (z. B. bei der Lichtabsorption) auch da gelte, wo es nicht notwendig zu gelten braucht, liegt natürlich nicht vor.

Dichte von Salzlösungen. Fügt man zu Wasser ein bei der Lösung elektrolytisch sich vollkommen dissoziierendes Salz, so wird die hierdurch erzeugte Volumänderung sich additiv zusammensetzen aus der von den einzelnen Ionen des Salzes hervorgebrachten, und es wird somit letztere eine additive Eigenschaft der Ionen sein. Das Gleiche kann auch für wenig dissoziierte Salze der Fall sein (wenn z. B. die elektrolytische Dissoziation mit keiner Volumänderung verbunden ist), aber es ist hier nicht mehr mit Notwendigkeit zu erwarten. Es war übrigens bisher nicht möglich anzugeben, mit welchem Betrage jedes einzelne Ion an der beobachteten Volumänderung beteiligt ist.

Bezeichnen wir die Dichte einer Lösung, die auf m g Wasser ein Mol Salz vom Molekulargewichte M enthält, mit s und die des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur mit s_0, so berechnet sich die durch Auflösung jener Salzmenge erzeugte Volumänderung zu

$$\Delta v = \frac{M+m}{s} - \frac{m}{s_0};$$

die folgende Tabelle enthält einige aus verdünnten Lösungen berechnete Werte jener Volumänderung[1]):

I	Diff.	II	Diff.	Diff. I—II
KCl = 26,7		NaCl = 17,7		9,0
	8,4		9,0	
KBr = 35,1		NaBr = 26,7		8,4
	10,3		9,4	
KJ = 45,4		NaJ = 36,1		9,3

Diese Werte sind bis auf mindestens eine Einheit unsicher; inner-

[1]) J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. **8**. 11 (1893).

halb dieser Beobachtungsfehler bewährt sich der obige Satz, wie die jeweilige Konstanz der Differenzen Br—Cl, J—Br, K—Na beweist.

Die Volumänderung Δv ist häufig nicht mehr additiv, wenn es sich um sehr schwach dissoziierte Stoffe handelt:

KAc = 50,6	NaAc = 40,0	HAc = 51,1
KCl = 26,7	NaCl = 17,7	HCl = 17,4
Diff. = 23,9	22,3	33,7

Die Differenzen entsprechen dem Unterschiede zwischen der durch Ac (= Essigsäureradikal) und durch Cl erzeugten Volumzunahme; sie ist gleich, wenn man sie aus den beiden weitgehend dissoziierten Salzen berechnet, hat aber einen ganz andern Wert, wenn man die stark dissoziierte Salzsäure mit der schwach dissoziierten Essigsäure vergleicht. Bei sehr starker Verdünnung ist auch Essigsäure weitgehend dissoziiert; dann würde sich hienach ihr Δv auf ca. 40,5 vermindern müssen.

Sehr bemerkenswert ist die Erscheinung, das die Δv-Werte bei elektrolytisch dissoziierten Stoffen ganz auffallend klein sind, indem sie erheblich unterhalb des Molekularvolums im festen Zustande bleiben, ja in einigen Fällen (z. B. beim Natriumkarbonat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat) sogar negativ werden. Daher findet man denn auch, wie es scheint durchgängig, dass mit zunehmender Ionenspaltung Δv eine deutliche Tendenz zur Abnahme verrät, wie es besonders auffallend aus den S. 302 erwähnten genauen Messungen von Kohlrausch und Hallwachs hervorgeht. Die bisher beobachteten Tatsachen lassen sich am einfachsten so deuten, dass das Lösungsmittel Wasser infolge der Gegenwart freier Ionen eine starke Kontraktion erfährt.

Es ist von Interesse, dass eine solche Kontraktion sich aus den elektrischen Ladungen der Ionen vorhersehen lässt; jede elektrische Flüssigkeit muss nämlich ihr Volum verringern, wenn (wie wohl stets der Fall) ihre Dielektrizitätskonstante durch Druck zunimmt. Es liegt daher nahe, die oben erwähnte Kontraktion des Wassers durch gelöste Elektrolyte als durch das elektrostatische Feld der Ionen hervorgerufen zu erklären[1]). Es ist von Carrara[2]) eine derartige „Elektrostriktion" durch Ionen auch in einigen nicht wässerigen Lösungen nachgewiesen worden.

Wenn die oben definierte Volumänderung Δv eine additive Eigenschaft ist, so kann das Gleiche aus Gründen algebraischer Natur natürlich nicht mehr streng für die Aenderungen des spezifischen Gewichts der Fall sein; wohl aber wird dies angenähert stattfinden müssen, weil die Dichteänderungen immerhin nur einen kleinen Betrag der Gesamtdichte erreichen. In der Tat findet man, dass z. B. die Dichten normaler Lösungen von Na- und K-Verbindungen mit gemeinsamem negativem Bestandteil eine konstante Differenz aufweisen; da nun ferner

[1]) Drude u. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **15.** 79 (1894).
[2]) Carrara u. Levi, Gaz. chim. ital. **30.** II, 197 (1900).

die Aenderungen der Dichte nahe proportional dem Gehalte erfolgen, so muss jene Differenz ebenfalls dem Gehalte proportional sein.

Man kann von diesen Gesetzmässigkeiten Gebrauch machen, um aus wenigen empirisch zu bestimmenden Daten die Dichte einer beliebigen Lösung eines Salzes mit den Ionen A und B zu berechnen [1]). Bezeichnet man die Dichte einer μ-fach normalen Chlorammoniumlösung, die man als Ausgangspunkt wählt, mit D_μ und mit a und b die Differenzen, welche zwischen der Dichte einer normalen Chlorammoniumlösung und derjenigen einer normalen ACl- bezw. NH_4B-Lösung besteht, so berechnet sich die Dichte d einer μ-fach normalen AB-Lösung nach der Formel

$$d = D_\mu + \mu\,(a + b).$$

Die empirisch zu bestimmenden Konstanten a und b nennt man die Moduln der betreffenden Ionen. In den folgenden Tabellen befinden sich die Dichten der Chlorammoniumlösungen und die Moduln einer Anzahl Ionen aufgeführt [2]). Sämtliche Zahlen beziehen sich auf 15°.

μ	Dichten von NH_4Cl-Lösungen
1	1,0157
2	1,0308
3	1,0451
4	1,0587
5	1,0728

Moduln in $^1/_{10000}$ Einheiten.

$NH_4 = 0$, $K = 289$, $Na = 238$, $Li = 78$, $\frac{1}{2}Ba = 735$, $\frac{1}{2}Sr = 500$, $\frac{1}{2}Ca = 280$, $\frac{1}{2}Mg = 210$, $\frac{1}{2}Mn = 356$, $\frac{1}{2}Zn = 410$, $\frac{1}{2}Cd = 606$, $\frac{1}{2}Pb = 1087$, $\frac{1}{2}Cu = 434$, $\frac{1}{2}Ag = 1061$.

$Cl = 0$, $Br = 373$, $J = 733$, $NO_3 = 163$, $\frac{1}{2}SO_4 = 206$, $C_2H_3O_2 = -15$.

So berechnet sich die Dichte einer dreifach äquivalent-normalen $Sr(NO_3)_2$-Lösung, die also 1,5 g-Moleküle im Liter enthält, zu

$$d = 1{,}0451 + 0{,}0003\,(500 + 163) = 1{,}2440,$$

während die direkte Bestimmung 1,2422 lieferte. Bisweilen erreichen die Differenzen allerdings einen bedeutend höheren Betrag.

Brechungsvermögen von Salzlösungen. Aus denselben Gründen, aus denen die Aenderung des Volumens durch Salzzusatz eine additive Eigenschaft der Ionen sein musste, wird das Gleiche auch von

[1]) Valson, Compt. rend. **73.** 441 (1871) und **77.** 806 (1873).
[2]) Bender, Wied. Ann. **20.** 560 (1883).

den Aenderungen des spezifischen Brechungsvermögens zu erwarten sein; tatsächlich findet man denn auch, dass das molekulare Brechungsvermögen der in wässeriger Lösung befindlichen Salze eine additive Eigenschaft ist, wenn dieselben vollständig oder wenigstens zum grossen Teile in die freien Ionen zerfallen sind, dass dies aber aufhören kann (natürlich nicht notwendig aufhören muss), wenn die elektrolytische Dissoziation nur geringfügig ist. So konstatierte bereits Gladstone[1]), dass die molekularen spezifischen Brechungsvermögen gleichnamiger K- und Na-Verbindungen eine ziemlich konstante Differenz aufweisen; wie Le Blanc[2]) eingehend nachgewiesen hat, gilt dasselbe von dem Unterschiede der spezifischen Brechungsvermögen von Säuren und ihren Na-Salzen, sofern die ersteren weitgehend dissoziirt sind, nicht aber, sobald die Ionenspaltung nur eine geringfügige ist, d. h. es haben gebundener und elektrolytisch abgespaltener Wasserstoff eine merklich verschiedene Atomrefraktion. Ein Weg, um die spezifische Brechung der einzelnen Ionen zu bestimmen, hat sich bisher ebensowenig auffinden lassen, als die Ermittelung des Betrages, um welchen jedes einzelne Ion das spezifische Volum des Wassers ändert, bisher möglich war (vergl. S. 381).

Einfacher, aber weniger rationell ist es, anstatt mit dem spezifischen Brechungsvermögen mit dem Brechungsindex selber zu rechnen. Auch die Aenderung, welche der Brechungsindex des reinen Wassers durch Salzzusatz erfährt, wird sich wenigstens annähernd additiv zusammensetzen aus den durch die einzelnen Ionen erzeugten Aenderungen, und man kann durch passend gewählte Zahlenwerte oder Moduln der Ionen die Brechungskoeffizienten von Salzlösungen in genau der gleichen Weise berechnen, wie es für die spezifischen Gewichte derselben möglich war (S. 383). Bezeichnet man mit N_μ den Brechungsindex einer KCl-Lösung vom Gehalte μ Aequivalente in einem Liter, so berechnet sich der Brechungsindex n der Lösung eines Salzes von diesem Gehalte, dessen Ionen die Moduln a und b zukommen mögen, nach der Formel:

$$n = N_\mu + \mu\,(a + b).$$

Von Bender[3]) sind für die darüber stehenden Linien folgende für $t = 18^0$ gültige Brechungskoeffizienten der KCl-Lösungen, die als Ausgangspunkte dienen, und Moduln gefunden worden:

μ	H_α	D	H_β	H_γ
1	1,3409	1,3428	1,3472	1,3505
2	1,3498	1,3518	1,3565	1,3600
3	1,3583	1,3603	1,3651	1,3689

[1]) Gladstone, Phil. Trans. 1868; Kanonikoff, J. pr. chem. [2] **31.** 339 (1885).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 553 (1889).
[3]) Wied. Ann. **39.** 89 (1890). Vgl. auch Valson, Jahresbericht für Chemie 1873, p. 135.

Moduln in $^1/_{10000}$ Einheiten.

	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
K	0	0	0	0
Na	2	2	2	2
$\frac{1}{2}$Cd	38	—	40	41
Cl	0	0	0	0
Br	37	38	41	43
J	111	114	123	131

So berechnet sich der Brechungskoeffizient für eine doppelt normale NaBr-Lösung und die Linie H_α zu

$$n = 1{,}3498 + 0{,}0002\ (2 + 37) = 1{,}3576,$$

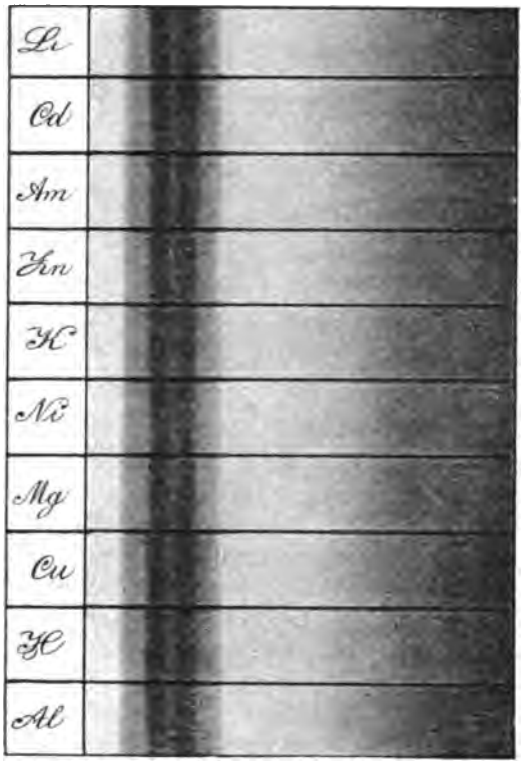
während der Versuch 1,3578 ergibt. Häufig ist jedoch die Uebereinstimmung weniger gut.

Lichtabsorption und Farbe. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation führt hier zu der Forderung, dass die Absorption eines vollständig dissoziierten Elektrolyten sich additiv zusammensetzt aus der Absorption des positiven und derjenigen des negativen Bestandteils, und dass demgemäss die Farbe einer verdünnten Salzlösung von der Farbe der freien Ionen abhängt. Zu Gunsten dieses Satzes sprechen die bekannten Tatsachen, dass z. B. bei hinreichend kleinen Konzentrationen alle Chromate gelb, alle Kupfersalze blau und alle aus lauter farblosen Ionen, wie Cl, Br, J, NO_3, SO_4 u. s. w. und K, Na, Ba, Ca, NH_4 u. s. w., kombinierte Salze in wässeriger Lösung farblos sind; er ist ferner in neuerer Zeit wiederholt einer quantitativen Prüfung unterworfen worden. Insbesondere sind von Ostwald[1]) die Absorptionsspektra einer Anzahl Salze der Uebermangansäure, des Fluoreszeïns, Eosins, der Rosolsäure, des Anilinvioletts u. s. w. photographisch fixiert und so frei von jeglichen subjektiven Einflüssen einer sachlichen Prüfung allgemein zugänglich gemacht worden. Die der Abhandlung beigegebenen und unmittelbar nach den erhaltenen Negativen durch Lichtdruck hergestellten Abbildungen, welche die übereinander, also möglichst gut vergleichbar, photographierten Spektren einer Anzahl verdünnter Lösungen von Salzen, die ein gefärbtes Ion enthalten, zur Darstellung bringen, sind eine schlagende Bestätigung der hier in Frage stehenden Schlussfolgerung der Dissoziationstheorie; die Spektren der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigen Ion sind identisch.

[1]) Abh. d. kgl. sächs. Akad. **18.** 281; Zeitschr. physik. Chem. **9.** 579 (1892). Vgl. ferner Ewan, Phil. Mag. [5] **33.** 317 (1892).

Die untenstehende Abbildung zeigt die Absorptionsspektren einer Anzahl Salze der Uebermangansäure, die in äquivalenten, also gleich viel gefärbte Ionen enthaltenden Lösungen untersucht wurden; dieselben zeigen absolut identische Streifen in Gelb und Grün. Wenn man sich erinnert, wie gerade die Lichtabsorption (S. 338) selbst bei sehr geringfügigen Aenderungen im Bau des Moleküls sich ausserordentlich zu ändern pflegt, so würde jener Befund im höchsten Maasse befremdlich sein, wenn nicht die Dissoziationstheorie ihn aufs einfachste erklärte.

Fig. 30.



Wie sich das Spektrum bei dem Zusammentritt der Ionen zum elektrisch neutralen Molekül ändert, darüber sind allgemeine Regeln noch nicht aufgefunden; die Aenderung ist z. B. verhältnismässig klein, wenn man eine Kupfersulfatlösung verdünnt, und sie ist bereits an der Farbe sehr deutlich erkennbar, wenn man zu einer Kupferchloridlösung Wasser hinzufügt; die ursprünglich grünliche Lösung nimmt dann allmählich die blaue Farbe der Kupferionen an, ein recht anschaulicher und einfacher Versuch.

Natürlich kann aber dasselbe Ion, wenn es die Zahl seiner elektrischen Aequivalente wechselt, auch andere Farbe annehmen; so ist das dreiwertige Eisenion (z. B. im $FeCl_3$) gelb, das zweiwertige (z. B. im $FeSO_4$) grün gefärbt; ebenso ändert sich das Spektrum, wenn ein farbiges Ion mit anderen Stoffen ein neues Ion bildet, wie z. B. die negativen Ionen der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure wiederum andere Färbung besitzen als die freien Eisenionen.

Natürliches Drehungsvermögen. Salze, die ein optisch aktives Ion enthalten, müssen im Zustande völliger Dissoziation in äquivalenten Lösungen gleiches Drehungsvermögen besitzen. Eine Bestätigung dieses Satzes liefern bereits einige Messungen von Landolt[1]); noch schlagender sind jedoch die

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **6.** 1073 (1873); W. Hartmann, ibid. **21.** 221 (1882).

Ergebnisse der neueren Untersuchungen von Oudemans[1]), der zur Aufstellung obigen Satzes rein empirisch gelangt war und ihn folgendermassen formuliert hatte: Es zeigen in ihren Salzen Alkaloide unabhängig von der Natur der mit ihnen kombinierten Säure, optisch aktive Säuren unabhängig von der Natur des mit ihnen verbundenen Metalls gleiche Drehung bei äquivalenter Konzentration. So betrug die Molekularrotation folgender Salze der Chinasäure, gemessen an ca. $^1/_7$ normalen Lösungen, für

$$K = 48{,}8,\ Na = 48{,}9,\ NH_4 = 47{,}9,\ Ba = 46{,}6,\ Sr = 48{,}7,\ Mg = 47{,}8,$$

war also sehr nahe gleich.

Auch das magnetische Drehungsvermögen ist eine additive Eigenschaft, wie aus den Untersuchungen Jahns[2]) u. a. zu schliessen. Ferner sei noch erwähnt, dass nach den Untersuchungen G. Wiedemanns[3]) der Atommagnetismus von gelösten Salzen magnetischer Metalle unabhängig von der Natur der Säure sich ergibt (vgl. auch S. 318), und dass auch die Fluoreszenzerscheinungen sowohl Ionen wie elektrisch neutralen Molekülen zukommen können[4]).

Ionenbeweglichkeit. Von Ostwald, Walden und besonders von Bredig[5]) sind die aus den Grenzwerten der molekularen elektrischen Leitfähigkeiten abgeleiteten Wanderungsgeschwindigkeiten (vgl. Kap. VII) einer sehr grossen Zahl von Anionen und Kationen auf den Zusammenhang mit ihrer chemischen Natur untersucht worden. Die erkannten Beziehungen sind in der Hauptsache folgende:

Die Beweglichkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Funktion ihres Atomgewichts und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben, jedoch nur schwach bei Atomgewichten über 35.

Zusammengesetzte Ionen wandern gleich schnell, wenn sie isomer und in Bezug auf die dissoziierende Gruppe von gleichem Substitutionsgrade sind: demnach wandern gleich schnell

die Anionen der o-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.COOH$ (29,9) und α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.COOH$ (29,8), Buttersäure $CH_3CH_2CH_2COOH$ (30,7) und Isobuttersäure $(CH_3)_2CHCOOH$ (30,9);

die Kationen des Propylamins $CH_3CH_2CH_2NH_3OH$ (40,1) und Isopropylamins $(CH_3)_2CHNH_3OH$ (40,0);

dagegen wegen mangelnder Gleichheit des Substitutionsgrades ungleich:

die Kationen des Propylamins $C_3H_7NH_3OH$ (40,1) und Trimethylamins $(CH_3)_3NHOH$ (47,0).

---

[1]) Beibl. **9.** 635 (1885).

[2]) Wied. Ann. **48.** 280 (1891).

[3]) Vgl. Art. „Magnetismus" in Ladenburgs Handwörterbuch **7.** (1889).

[4]) Vgl. hierzu die interessante Studie von Buckingham, Zeitschr. physik. Chem. **14.** 129 (1894).

[5]) Zeitschr. physik. Chem. **13.** 242 (1894).

Je höher der Substitutionsgrad isomerer Ionen, umso schneller wandern dieselben.

Die Substitution der gleichen Gruppe in verschiedene Ionen ändert deren Wanderungsgeschwindigkeit im gleichen Sinne; die Beweglichkeit nimmt im allgemeinen mit wachsender Atomzahl ab, und zwar umso weniger, je grösser die Atomzahl bereits ist, so dass die Wanderungsgeschwindigkeit mit wachsender Kompliziertheit der Ionen asymptotisch einem Minimalwert von etwa 20 zustrebt (die schnellsten Ionen sind $\overset{+}{H} = 325$ und $\overset{-}{OH} = 167$). Infolge zahlreicher, nur zum Teil erkannter, konstitutiver Einflüsse konnten zahlenmässige Beziehungen nicht festgestellt werden.

Systematik der Ioneneigenschaften. Bei der Untersuchung einer beliebigen physikalischen Eigenschaft von Salzlösungen wird es sich zunächst darum handeln, sie auf eine additive Form zu bringen; dies ist gewöhnlich sehr einfach bei den sogenannten einseitigen Eigenschaften (S. 110), d. h. solchen, zu denen nur der gelöste Stoff, nicht das Lösungsmittel einen Beitrag liefert. Das Leitungsvermögen, die Farbe von in einem farblosen Lösungsmittel gelösten Stoffen sind z. B. einseitige Eigenschaften, nicht aber Dichte, Brechungsvermögen, innere Reibung und dergl., weil hier das Lösungsmittel einen Beitrag zur gemessenen Grösse liefert. In letzterem Falle muss zuvor die Aufgabe gelöst werden, die uns vorwiegend interessierende Wirkung zu bestimmen, welche der gelöste Stoff ausübt. Wie letzteres im einzelnen zu geschehen hat, dafür haben wir in den vorstehenden Abschnitten mehrere Beispiele kennen gelernt.

Wenn es schliesslich gelungen ist, die betreffende Eigenschaft (unter Umständen durch Kombination mit einer zweiten, wie z. B. durch Kombination von Lichtbrechung mit Dichte) auf eine additive Form zu bringen, so entsteht die weitere Frage, welchen Beitrag jedes einzelne Ion zum beobachteten Werte der Eigenschaft liefert. In einzelnen Fällen ist nur ein einziges Ion wirksam, wie bei den Salzen eines gefärbten oder eines optisch aktiven Radikals, das wir mit farblosen oder optisch inaktiven Radikalen kombinieren; dann beantwortet sich obige Frage natürlich von selbst. In anderen Fällen ist die Beantwortung dieser Frage noch nicht geglückt, wie z. B. bei der Volumzunahme, die Wasser durch Auflösung von Salzen erfährt; hingegen gelang die Zerlegung beim Leitungsvermögen und der Diffusionsfähigkeit, also bei denjenigen Eigenschaften, über deren Wesen wir anschauliche Vorstellungen besitzen.

Erst wenn diese Vorfragen gelöst sind, kann man mit Sicherheit an die Untersuchung der Frage gehen, wie die betreffende Eigenschaft von der Natur des Ions abhängig ist. Allgemein lässt sich hierüber sagen, dass sie eine mehr oder weniger ausgesprochen konstitutive Eigenschaft sein wird; es sind hier daher vollkommen die Gesichtspunkte anwendbar, die wir in dem Abschnitte über Syste-

matik der Eigenschaften elektrisch neutraler Moleküle S. 343 gewonnen haben.

Ausser Zusammensetzung und Konstitution tritt zuweilen bei den Ionen noch ein neues bestimmendes Moment auf, nämlich die Grösse der elektrischen Ladung; dasselbe Ion kann ja mit verschiedener elektrischer Wertigkeit auftreten. Die in mehr als einer Hinsicht interessante Frage, wie durch eine Aenderung der elektrischen Ladung die physikalischen Eigenschaften beeinflusst werden, hat jedoch seine systematische Untersuchung noch nicht erfahren.

Handelt es sich schliesslich um einen nicht vollständig dissoziierten Elektrolyten, so erhebt sich die Frage, welchen Beitrag die elektrisch neutralen und welchen Beitrag die dissoziierten Teile zum beobachteten Werte der betreffenden Eigenschaft des gelösten Stoffes liefern. Diese Frage erledigt sich von selbst, wenn, wie beim Leitungsvermögen, überhaupt nur die dissoziierten Teile wirksam sind. In jedem Falle aber, in welchem man jene Frage löst, gelangt man in den Besitz einer Methode zur Bestimmung des Grades der elektrolytischen Dissoziation.

Als das wichtigste Resultat der beiden vorstehenden Kapitel können wir das Theorem hinstellen: Die Ionen zeigen alle Eigenschaften der gewöhnlichen Moleküle und dazu noch gewisse neue, die auf ihre elektrische Ladung zurückzuführen sind.

IX. Kapitel.

Die atomistische Theorie der Elektrizität.

Allgemeines. In den vorhergehenden beiden Kapiteln haben wir uns mit den Eigenschaften der freien Ionen, d. h. der positiv oder negativ elektrisch geladenen Moleküle, beschäftigt; im Buch III werden wir erfahren, wie die Theorie der freien Ionen für das Verständnis zahlreicher chemischer Prozesse von grösster Bedeutung ist.

Damit werden wir von selbst zu der Frage nach dem Wesen der Elektrizität selber geführt, einem Problem, das, obwohl mehr in das Gebiet der reinen Physik gehörig, doch auch für den theoretischen Chemiker von so gewaltiger Wichtigkeit ist, dass ein Eingehen darauf auch hier am Platze erscheint, umsomehr, als sich in neuester Zeit eine geradezu chemische Auffassung der Elektrizität entwickelt hat.

Es wird nicht überflüssig sein, vor einer offenbar missverständlichen Deutung der neueren, vornehmlich an die Namen von Maxwell und Hertz anknüpfenden Entwicklung der Elektrizitätslehre zu warnen, die ziemlich verbreitet ist und das Verständnis des Folgenden sehr erschweren oder geradezu unmöglich machen würde. Es ist allgemein bekannt, dass die Physik der neuesten Zeit sich sehr eingehend mit den elektrischen Schwingungen beschäftigt hat; offenbar unter dem Einfluss dieser Arbeiten hat der Glaube Platz gegriffen, dass die

sogenannte Fluidumstheorie der Elektrizität, die in ihr ein körperliches Agens erblickt, beseitigt sei, und man findet sogar häufig die ganz unmotivierte Behauptung, die Elektrizität sei ein „Schwingungszustand". Allerdings hat die elektromagnetische Lichttheorie einen in jeder Hinsicht bündigen Beweis dafür geliefert, dass die Erscheinungen des Lichts, die man ja bekanntlich seit langem auf Wellenbewegungen zurückführt, ihrem Wesen nach elektrische Phänomene sind, oder dass mit anderen Worten ein prinzipieller Unterschied zwischen den Lichtschwingungen und den elektrischen Schwingungen nicht besteht. Damit ist nun in der Tat die Optik geradeso ein Spezialkapitel der Elektrizitätslehre geworden, wie es der Magnetismus seit langem war. Die Frage nach dem Wesen der Elektrizität bleibt trotzdem aber im grossen und ganzen dieselbe wie vorher.

Ein Beispiel mag die Sache uns verdeutlichen. Die Physik hat gelehrt, dass die Tonempfindungen sich auf Schwingungen der Luft zurückführen lassen, die Akustik wird dadurch zu einem Spezialgebiete der Hydrodynamik, speziell der Theorie der Schwingungen gasförmiger Substanzen. Wenn jemand, gestützt auf die Erfolge der Akustik, etwa sagen wollte, die Luft wäre ein Schwingungszustand, so würde man sofort das Unbegründete dieser Behauptung erkennen; und doch hat man in neuester Zeit der Elektrizität gegenüber genau den entsprechenden Fehlschluss bisweilen begangen. Ueber das Wesen der Luft selber haben uns bekanntlich hauptsächlich Forschungen rein chemischer Natur Aufschluss gegeben, der Ausbau der Akustik hat dazu nicht eben sonderlich mitgeholfen. Aehnlich versprechen allem Anschein nach über das Wesen der Elektrizität und vielleicht auch des Lichtäthers uns Forschungen Auskunft zu geben, die mit den von der Chemie benutzten Methoden die allergrösste Aehnlichkeit besitzen.

Ion und Elektron. Die Betrachtung der elektrolytischen Erscheinungen (vgl. S. 354) hat gelehrt, dass die Quanta freier Elektrizität, welche die Ionen aufzunehmen im stande sind, eine ebenso unveränderliche Grösse besitzen, wie wir es von den Atomen der chemischen Elemente annehmen; die einfachste Deutung für dieses Verhalten können wir mit Helmholtz[1]) darin erblicken, dass wir der Elektrizität selber eine atomistische Struktur zuschreiben, also die Existenz positiver und negativer Elementarteilchen voraussetzen.

Genau, wie uns ohne eine atomistische Auffassung der Materie das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen unerklärlich bliebe, würde die Existenz von Ionen, d. h. von Atomen oder Radikalen, die immer nur ein ganz bestimmtes Quantum freier Elektrizität aufzunehmen vermögen, oder gerade das doppelte oder dreifache etc. davon, uns völlig unverständlich sein, wenn wir die Elektrizität uns als ein Kontinuum vorstellen wollten. Schreiben wir aber der Elek-

[1]) Die neuere Entwicklung von Faradays Ideen über Elektrizität (1881), Vorträge und Reden, 4. Aufl. Bd. II S. 251; Ges. Abh. III S. 97.

trizität, die nach allem, was wir wissen, ebenso unzerstörbar ist, wie die Materie, und als eine Grundsubstanz, ähnlich den chemischen Elementen, angesehen werden kann, eine atomistische Struktur zu, so ist es selbstverständlich, dass jedes Ion stets nur eine ganze Anzahl elektrischer Elementaratome zu binden vermag.

Wir hätten demgemäss zwei neue einwertige Elemente anzunehmen, deren Atome auf diejenigen der übrigen Elemente keine Newtonsche Anziehung ausüben oder wenigstens keine merkliche, wohl aber untereinander wirken, indem gleichartige sich abstossen, ungleichartige sich anziehen (Coulombs Gesetz); als Symbol dieser beiden Elemente wählen wir die Zeichen $\oplus$ und $\ominus$ und wir können ihre Atome passend als positive und negative Elektronen bezeichnen. Die chemischen Verbindungen dieser beiden, wie erwähnt, einwertigen Elemente haben wir dann offenbar in den freien Ionen zu erblicken; das Gesetz von Faraday (s. o.) erscheint dann, wie nach dem Obigen klar, als nichts anderes, als das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen, angewandt auf die Verbindungen der Atome gewöhnlicher Elemente mit den positiven und negativen Elektronen.

Durch Substitution eines positiven Elektrons z. B. im Salzsäuremolekül HCl anstatt des Chlors entsteht die Verbindung $H \oplus (= \overset{+}{H})$, durch Substitution eines negativen Elektrons anstatt des Wasserstoffs die Verbindung $Cl \ominus (= \overline{Cl})$; durch doppelte Substitution negativer Elektronen im Molekül der Schwefelsäure H_2SO_4 anstatt des Wasserstoffs entsteht die Verbindung $SO_4 \lessdot^{\ominus}_{\ominus}$ $(= \overline{\overline{SO_4}})$ u. s. w. Die Bildung der freien Ionen ist auf diese Weise dem Valenzschema (S. 279) untergeordnet. Der Dualismus, den man in der Betätigung der Valenz vorfindet und der zu einer Einteilung in positive und negative Elemente führt, findet sich offenbar darin wieder, dass einige Elemente (wie z. B. der stark positive Wasserstoff) leicht mit den positiven, andere (wie z. B. das stark negative Chlor) leicht mit den negativen Elektronen Verbindungen eingehen.

Dass sich die Ionen im Sinne der Valenztheorie wie gesättigte chemische Verbindungen verhalten, geht besonders deutlich auch aus ihrem Verhalten in den Molekülverbindungen hervor; wir sahen ja S. 375, dass die Ionen in den Platinammoniakverbindungen z. B. die Ammoniakmoleküle zu substituieren vermögen.

Das Verhältnis der positiven und negativen Elektronen erinnert offenbar an dasjenige der optisch isomeren Zwillinge (S. 295). — Ob auch die Verbindung zwischen einem positiven und einem negativen Elektron ($\oplus \ominus$ = Neutron, elektrisch neutrales masseloses Molekül) reale Existenz besitzt, ist offenbar eine Frage von hoher Bedeutung; wir wollen annehmen, dass Neutronen überall, wie der Lichtäther, vorhanden seien, und können hinzufügen, dass ein mit diesen Molekülen erfüllter Raum gewichtslos, elektrisch nichtleitend, aber elektrisch polarisierbar sein, d. h. Eigenschaften besitzen müsste, wie die Physik sie auch sonst für den Lichtäther beansprucht.

Freie Elektronen. Die oben dargelegte „chemische Theorie der Elektrizität" stellt uns nun sofort die Frage, ob die elektrischen Elementaratome isolierbar oder ob sie nur in chemischer Verbindung mit gewöhnlichen Atomen oder Radikalen vorhanden sind.

Folgende Betrachtung[1]) macht uns eine mindestens zeitweilige Existenz freier Ionen wahrscheinlich. Betrachten wir z. B. das chemische Gleichgewicht (vgl. Buch III, Kap. I)

$$\overline{Cl} + Br = Cl + \overline{Br},$$

das sich in wässeriger Lösung herstellt, kinetisch, so müssen wir uns vorstellen, dass ein unausgesetzter Austausch des negativen Elektrons zwischen Brom- und Chloratom stattfindet, und wir sehen uns zu der Annahme gezwungen, dass die elektrischen Elementaratome mindestens zeitweise auch für sich bestehen können, ohne an die Materie gebunden zu sein. Die Frage aber, wie gross der Bruchteil solcher freier Elektronen in obigen oder ähnlichen Fällen ist, hat sich bisher noch nicht beantworten lassen.

Wohl aber ist es auf anderen Wegen gelungen, wenigstens die negativen Elektronen zu isolieren, d. h. sie frei von gewöhnlicher Materie nachzuweisen. Die nähere Untersuchung der von Hittorf entdeckten Kathodenstrahlen hat nämlich zu der Erkenntnis geführt (Wiechert 1897), dass dieselben aus mit grosser Geschwindigkeit fortgeschleuderten negativen Elektronen bestehen. Durch Untersuchung der Wirkungen, welche elektrostatische und elektromagnetische Kraftfelder auf die Kathodenstrahlen ausüben, gelang es, die Geschwindigkeit der fortgeschleuderten elektrischen Teilchen mit Sicherheit zu bestimmen; dieselbe stieg nach W. Kaufmanns Messungen[2]) bei Entladungspotentialen von 3000—14000 Volt von $0{,}31-0{,}68 \cdot 10^{10}$ cm/Sek., d. h. von $^1/_{10}$ bis zu etwa $^1/_4$ der Lichtgeschwindigkeit.

Ganz ähnlichen Erscheinungen, wie sie in stark evakuierten Geisslerschen Röhren als Kathodenstrahlen beobachtet werden, begegnete man in sehr unerwarteter Weise wieder, als man die von Becquerel vor einigen Jahren entdeckten merkwürdigen Strahlen näher untersuchte. Becquerel fand zunächst, dass metallisches Uran und seine Verbindungen dauernd Strahlen aussenden, die relativ starke Schichten von Holz, Glas etc. und selbst Metallen zu durchdringen vermögen, photographisch wirksam sind und Luft schwach leitend machen. Die aktive Substanz ist jedoch nicht das Uran selber, sondern ist von kleinen Beimengungen anderer Elemente gebildet, von denen bisher das Radium mit Sicherheit isoliert und als Homologes des Baryums vom Atomgewicht 230—250 erkannt wurde.

Die Verbindungen des Radiums besitzen nun die Fähigkeit der Becquerel-Strahlung in überraschender Stärke, so dass sie an diesen Präparaten, deren Herstellung man in erster Linie Herrn und Frau Curie verdankt, genauer untersucht werden konnte. Es ergab sich

[1]) Nernst, Ber. deutsch. chem. Ges. **30.** 1563 (1897).

[2]) Vgl. darüber Riecke, Lehrbuch der Physik, 2. Aufl. Bd. II S. 348 ff.

das merkwürdige Resultat, dass es sich auch hier im wesentlichen um Kathodenstrahlen, d. h. um eine Emission freier negativer Elektronen handelt. Ihre Geschwindigkeit ergab sich zu $2{,}4—2{,}8 \cdot 10^{10}$, also nur unbedeutend kleiner als die Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^{10}$). Ihre im Vergleich zu den Kathodenstrahlen erheblich grössere Geschwindigkeit macht ihre von denen der Kathodenstrahlen etwas abweichenden Eigenschaften, insbesondere ihr sehr viel grösseres Durchdringungsvermögen verständlich.

Es ist bisher noch nicht gelungen, in ähnlicher Weise auch die Existenz freier positiver Elektronen nachzuweisen. Wahrscheinlich hat das positive Elektron eine viel grössere Affinität zu den gewöhnlichen Atomen oder Radikalen als das negative, so dass seine Isolierung sehr viel schwieriger ist[1]). Ein Grund, an der Möglichkeit der Isolierung auch der positiven Elektronen zu zweifeln, scheint mir aber zur Zeit nicht vorzuliegen.

Wegen zahlreicher, besonders auch experimenteller Einzelheiten der überaus merkwürdigen Erscheinungsgebiete der Becquerel- und Kathodenstrahlen sei besonders auf die Darstellung von E. Riecke, Lehrbuch der Physik, 2. Aufl. Bd. II S. 339 ff. verwiesen.

Aus dem Umstande, dass die negativen Elektronen durch elektrostatische Kräfte bei den Kathodenstrahlen, durch chemische Kräfte bei den Becquerel-Strahlen fortgeschleudert werden können und dann (im Vakuum) mit konstanter Geschwindigkeit sich bewegen, folgt bereits, dass sie, ähnlich wie gewöhnliche Materie, eine gewisse Trägheit, d. h. Masse besitzen. Diese Masse ist aus der Grösse der magnetischen oder elektrostatischen Ablenkung berechenbar und hat sich bei den Kathodenstrahlen zu ca. $\frac{1}{2000}$ der Masse eines Wasserstoffatoms ergeben. Bei grösseren Geschwindigkeiten nimmt dieselbe aber merklich zu. Wahrscheinlich also handelt es sich hier gar nicht um eine Masse im gewöhnlichen Sinne, sondern um eine durch die Wirkung des bewegten Elektrons auf den Lichtäther bedingte Trägheit elektromagnetischer Natur. Vgl. H. A. Lorentz, Physikal. Zeitschr. 2. 78 (1900); Abraham, Gött. Nachr. Heft 1 1902 u. W. Kaufmann ibid. Heft 3 1903.

Erwähnt sei schliesslich noch, dass nach der von Lorentz gegebenen Theorie des Zeemann-Phänomens (vgl. Riecke, l. c. S. 447 ff.) die Lichtemission glühender Metalldämpfe auf Schwingungen freier negativer Elektronen um das positiv geladene Metallatom zurückzuführen ist, und dass sich die Masse des negativen Elektrons ungefähr ebenso gross wie bei den Kathodenstrahlen ergeben hat.

Wirkung der Elektronen auf Gase. Im vorhergehenden Abschnitt sahen wir, dass sich Elektronenstrahlen durch ihr Durchdringungsvermögen, durch ihre elektrostatische und magnetische Ablenkbarkeit, durch ihre Wirkungen auf die photographische Platte und durch die von ihnen erzeugte Phosphoreszenz nachweisen und charakterisieren lassen. Alle diese Wirkungen aber sind nur den mit ungeheuren Geschwindigkeiten fortgeschleuderten Elektronen eigen; es ist daher offenbar von grösster Wichtigkeit, dass wir in der Wirkung der Elektronen auf Gase ein auch auf sich langsam bewegende oder ruhende Elektronen anwendbares Reagenz besitzen.

[1]) Vgl. Nernst, Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie. Göttingen, O. Vandenhoek u. Ruprecht 1901, S. 25.

Man hat nämlich beobachtet, dass Elektronen in einem Gase alsbald Ionen, d. h. elektrisch geladene Moleküle, bilden; freilich sind diese Ionen ganz andersartig, wie die aus der Theorie der elektrolytischen Dissoziation her bekannten. Wir wollen sie, da sie hauptsächlich in Luft untersucht sind, im Gegensatz zu den elektrolytischen Ionen als „Luftionen" bezeichnen.

Die zahlreichen auf diesem Gebiet beobachteten Tatsachen lassen sich durch folgende Anschauungen einfach und übersichtlich darstellen und ordnen [1]). Wenn freie Elektronen in eine Gasmasse (z. B. Luft) hineingelangen, so addiert jedes einzelne Elektron eine mehr oder weniger grosse Anzahl von Molekülen des betreffenden Gases und bildet so ein Luftion; ist die Geschwindigkeit des in die Gasmasse gelangenden Elektrons sehr gross, so vermag dasselbe, ehe es in das Luftion übergeht, eine relativ grosse Zahl positiver und negativer Luftionen zu erzeugen.

Die Bildung eines Luftions können wir uns am einfachsten als durch die dielektrische Anziehung des freien Elektrons auf die Gasmoleküle verursacht vorstellen, ähnlich, wie wir bereits S. 382 annehmen mussten, dass ein elektrolytisches Ion sich mit einem Hof von Wassermolekülen umgibt und so eine Kontraktion des Lösungsmittels verursacht. Der so entstandene Komplex wird sich mit den anderen Molekülen in das Wärmegleichgewicht setzen, d. h. die seiner Masse und der Temperatur des Gases entsprechende lebendige Kraft annehmen müssen.

Wenn das freie Elektron eine grosse Eigengeschwindigkeit besitzt, so vermag es, indem es allmählich seinen Ueberschuss an lebendiger Kraft verliert, eine grosse Anzahl Neutronen zu spalten, d. h. neue positive und negative Elektronen zu bilden, von denen jedes einzelne entweder sofort oder, nachdem es bei hinreichendem Ueberschuss an lebendiger Kraft auch seinerseits neue Neutronen gespalten hat, ein Luftion bildet.

Wie die elektrolytischen Ionen in dem Lösungsmittel, so vermögen natürlich auch die Luftionen in dem Gase eine gewisse Leitfähigkeit zu erzeugen. Kathodenstrahlen, die durch ein dünnes Metallfenster aus der Geisslerschen Röhre in eine Gasmasse geleitet werden, oder Becquerel-Strahlen, die von einem in die betreffende Luftmasse gebrachten radioaktiven Präparate ausgehen, vermögen daher dem Gase eine merkliche Leitfähigkeit zu erteilen, indem die mit grosser Geschwindigkeit eintretenden negativen Elektronen die Bildung einer grossen Zahl positiver und negativer Luftionen verursachen.

Diese Leitfähigkeit ist aber im Gegensatz zur gewöhnlichen elektrolytischen Leitfähigkeit keine stabile und dauernde, sondern geht in kurzer, aber messbarer Zeit durch Wiedervereinigung der Luftionen

[1]) Vgl. hiezu die ausführliche Darstellung von J. Stark, Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902, bei Ambrosius Barth; eine knappe, aber ausserordentlich klare und präzise Uebersicht verdankt man Langevin, Recherches sur les gaz ionisés, Thèse, Paris 1902; Ann. chim. phys. [7] 28. 289 u. 433 (1903).

oder richtiger durch Verbindung des im positiven Luftion enthaltenen positiven Elektrons mit dem im negativen Ion enthaltenen negativen Elektron allmählich verloren. Auch hier zeigt sich also ein sehr bemerkenswerter Unterschied zwischen den elektrolytischen und den Luftionen; im ersten Falle stellt sich das Gleichgewicht mit unmessbarer Geschwindigkeit, im zweiten, wenn auch relativ rasch, so doch mit gut messbarer Geschwindigkeit her.

Auf die Wiedervereinigung der Luftionen ist, wie viele Messungen gezeigt haben, das Gesetz von Guldberg u. Waage (Buch III Kap. I) anwendbar; ist η die Konzentration der positiven, η' die der negativen Luftionen, so gilt

$$-\frac{d\eta}{dt} = K\eta\eta';$$

meistens (nicht immer) kann $\eta = \eta'$ gesetzt werden. Wahrscheinlich bedingt die Beladung der freien Elektronen mit Gasmolekülen es, dass die Wiedervereinigung der beiden Arten von Luftionen merkliche Zeiten erfordert, während vermutlich, dem Umstande entsprechend, dass das Vakuum (der Lichtäther) auf keine Weise bisher leitend gemacht werden konnte, die Reaktion

$$\oplus + \ominus = \oplus\ominus$$

mit einer ungeheuren Geschwindigkeit vor sich geht.

In hohem Grade bemerkenswert ist die Tatsache, dass die chemische Natur des Gases für den Grad der Ionisierung[1]) von ganz untergeordneter Bedeutung ist; im Sinne der von mir gewählten Darstellungsweise, bei der es sich primär um Spaltung von Neutronen handelt und bei der die Gasmoleküle eine mehr sekundäre Rolle spielen, indem sie sich an die freien Elektronen infolge dielektrischer Kräfte anlagern, ist dies Verhalten verständlich. Nach der üblichen Auffassung, wonach bei der Ionisierung sich primär die Gasmoleküle in positive Ionen und freie negative Elektronen spalten sollen, wäre, im Gegensatz zur Beobachtung, ein ähnlich massgebender Einfluss der chemischen Natur des Gases wie bei der elektrolytischen Dissoziation zu erwarten.

Weitere Bildungsarten der Luftionen[2]). Ausser durch Strahlen negativer Elektronen können Gase auch in mannigfacher anderer Weise leitend gemacht werden. Wahrscheinlich findet die Reaktion

$$\oplus\ominus = \oplus + \ominus$$

immer statt, wenn ein hinreichend starkes Potentialgefälle (z. B. an geladenen Spitzen) erzeugt wird und Gasmoleküle zugegen sind, die sich an die freien Elektronen anzulagern und so ihre Wiedervereinigung zu verzögern vermögen; jedenfalls können durch die sogen. Spitzenentladung Gase vorübergehend leitend gemacht werden.

Sehr stark ionisierend wirken ferner Röntgenstrahlen auf Gase

[1]) Vgl. darüber Stark, l. c. S. 74 ff. — Im Gegensatz zur stabilen elektrolytischen Dissoziation von Lösungen, geschmolzenen Salzen oder auch Gasen (S. 378) sei das vorübergehende Leitendwerden von Gasen durch Luftionen als „Ionisierung" bezeichnet.

[2]) Unsere Kenntnisse der Luftionen verdankt man in erster Linie den scharfsinnigen Arbeiten von J. J. Thomson und seinen Schülern (Rutherford, Zeleny, Mc. Clelland, Wilson, Townsend u. a.) in Cambridge 1897—1900.

ein; es ist nicht ausgeschlossen, dass es sich auch hier um starke, durch impulsartige Aetherwellen, die das Wesen der Röntgenstrahlen zu bilden scheinen, erzeugte Potentialdifferenzen handelt, welche die Spaltung in freie Elektronen hervorrufen.

Ob der Ionengehalt der Flammengase auf eine spontane Bildung von Luftionen durch starke Temperatursteigerung zurückzuführen ist, dürfte noch zweifelhaft sein; jedenfalls ist hier zu beachten, dass bei hohen Temperaturen in Gasen auch eine (von der chemischen Natur der betreffenden Substanzen im höchsten Maasse abhängige) stabile Leitfähigkeit auftritt, die nach S. 378 auf gewöhnliche elektrolytische Dissoziation zurückzuführen ist.

Beweglichkeit der Luftionen. Auch bei den höchsten bisher erreichten Ionisierungen von Gasen blieb die Zahl der erzeugten Luftionen immer nur sehr klein im Vergleich zur Zahl der Gesamtmoleküle des Gases; auf mehr als eine Billion Gasmoleküle kam erst ein Luftion[1]). Daraus folgt dann, dass die Luftionen, wie ein in sehr verdünnter Lösung befindlicher Elektrolyt, eine von ihrer Konzentration unabhängige Beweglichkeit haben müssen.

Die Leitfähigkeit K eines ionisierten Gases wird also

$$K = k\eta + k'\eta',$$

wenn η und η' die Konzentrationen, k und k' die Beweglichkeiten der positiven und negativen Luftionen bedeuten.

Die Werte von k und k' haben sich auf sehr verschiedenartige Weise ermitteln lassen; ohne hier auf experimentelle Einzelheiten einzugehen, wollen wir uns mit der Mitteilung der wohl zuverlässigsten von Zeleny[2]) erhaltenen Werte begnügen:

	k	k'	$\frac{k'}{k}$	Temp.
Trockene Luft . . .	1,36	1,87	1,37	13,5
Feuchte „ . . .	1,37	1,51	1,10	14
Trockener Sauerstoff .	1,36	1,80	1,32	17
Feuchter „ .	1,29	1,52	1,18	16
Trockene Kohlensäure .	0,76	0,81	1,07	17,5
Feuchte „ .	0,82	0,75	0,92	17
Trockener Wasserstoff .	6,70	7,95	1,19	20
Feuchter „ .	5,30	5,60	1,05	20

Die Zahlen bedeuten die Geschwindigkeiten in Zentimeter/Sekunden, welche die Luftionen bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro Zentimeter annehmen.

Beim Vergleich der Beweglichkeit z. B. der positiven Luftionen in trockener Luft mit der der Wasserstoffionen nach S. 369 erkennen wir, dass erstere sich beim gleichen Potentialgefälle ca. 400mal schneller als letztere bewegen; offenbar muss die Reibung der Ionen in Wasser ja auch viel grösser als in Luft sein; in Wasserstoff bewegen sich

[1]) Langevin l. c. S. 322.
[2]) Phil. Trans. **195.** 193 (1901).

die positiven Luftionen sogar ca. 2000mal schneller, als das Wasserstoffion in Wasser.

Trotz der relativ hohen Beweglichkeit bleiben die durch die Ionisierung der Gase erzielten Leitfähigkeiten immer sehr klein, weil der Gehalt an Luftionen, wie schon oben bemerkt, nur bis zum Bruchteil ca. 10^{-12} des Gases, also, da letzteres bei Atmosphärendruck ca. $^1/_{22}$ Mole pro Liter enthält, nur bis zum Normalgehalt ca. $0{,}45 \cdot 10^{-13}$ ansteigt. Selbst im Wasserstoffgas, woselbst, wie wir oben sahen, die Beweglichkeit ca. 2000mal so gross ist, wie die des Wasserstoffions, erhalten wir also nur Leitfähigkeiten, die von der Grössenordnung einer Säurelösung vom Gehalte 10^{-10} sind. Dementsprechend müssen die Leitfähigkeiten ionisierter Gase in der Regel durch elektrometrische Messungen ermittelt werden; aber auch die geringen Elektrizitätsmengen, welche Elektrometer zu ihrer Ladung verbrauchen, verursachen häufig merkliche Konzentrationsänderungen der Luftionen. Diese Umstände bringen es mit sich, dass die Methoden zur Untersuchung der Leitfähigkeit von ionisierten Gasen wesentlich von denen zur Untersuchung der elektrolytischen Leitfähigkeit verschieden sind; doch kann hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Die oben angegebenen Zahlen der Beweglichkeiten beziehen sich auf Gase von Atmosphärendruck; im Sinne der S. 214 mitgeteilten kinetischen Betrachtungsweise muss die Beweglichkeit eines Luftions der Zahl der Zusammenstösse mit den Gasmolekülen umgekehrt proportional sein oder sie muss, mit andern Worten, bei demselben Gase mit dem Drucke umgekehrt proportional ansteigen.

Die Messungen bestätigen diese Folgerung vollkommen bis zu Drucken von 0,1—0,2 Atmosphären; bei kleineren Drucken aber wächst die Beweglichkeit merklich schneller als dem Drucke umgekehrt proportional, und zwar besonders ausgeprägt bei den negativen Luftionen[1]).

Dies Resultat ist offenbar so zu deuten, dass bei niederen Drucken die Zahl der Gasmoleküle, die das Elektron umhüllen, abnimmt und dass aus diesem Grunde das Luftion beweglicher wird. Der Umstand, dass diese Abnahme deutlicher bei den negativen Luftionen als bei den positiven ist, bestätigt die auch aus andern Gründen gezogene Folgerung (S. 393), dass das positive Elektron gewöhnliche Materie fester bindet als das negative, wie auch aus der fast stets merklich grösseren Beweglichkeit der negativen Luftionen im Vergleich zu den positiven (vgl. das Verhältnis $\frac{k'}{k}$ in der Tabelle S. 396) geschlossen werden muss, dass die Zahl der vom positiven Elektron gebundenen Gasmoleküle grösser ist als beim negativen.

Der grosse Einfluss, den Wasserdampf auf die Beweglichkeit (und auch, wie aus der Tabelle des folgenden Abschnitts hervorgeht,

---

[1]) Vgl. Langevin l. c. S. 514.

auf die Diffusionsgeschwindigkeit) ausübt, ist offenbar dahin zu deuten, dass Wassermoleküle (vermutlich wegen ihrer grossen Dielektrizitätskonstante) sich in grösserer Zahl an die Elektronen anlagern (vgl. auch den nächstfolgenden Abschnitt).

Diffusion der Luftionen. Auf die Diffusion der Luftionen ist offenbar ohne jede Veränderung die vom Verfasser gegebene Theorie der Diffusion von Elektrolyten in verdünnter Lösung anwendbar. Es wird also nach S. 368 Gl. (7) der Diffusionskoeffizient

$$D = \frac{2UV}{U+V} RT; \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

darin ist, wenn wir anstatt Volt absolute Einheiten einführen,

$$U = k10^{-8}, \quad V = k' \cdot 10^{-8}.$$

Für die Gaskonstante bei einwertigen Ionen fanden wir Gl. (6) S. 370

$$RT = 2{,}351 \frac{T}{273} \cdot 10^{6};$$

da ein Aequivalent eines n-wertigen Ions den $n$ten des osmotischen Druckes besitzt, so wird für n-wertige Ionen

$$RT = \frac{2{,}351}{n} \frac{T}{273} \cdot 10^{6}$$

und daher schliesslich

$$D = \frac{2kk'}{k+k'} \frac{0{,}02351}{n} \frac{T}{273} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Von Townsend[1]) sind folgende Werte der Diffusionskoeffizienten bei 15° (cm^2, sec^{-1}) gegeben worden:

	beob.	ber.
Luft trocken . . .	$D = 0{,}0347$	0,0391
„ feucht . . .	„ $= 0{,}0335$	0,0356
Sauerstoff trocken .	„ $= 0{,}0323$	0,0384
„ feucht . .	„ $= 0{,}0328$	0,0386
Kohlensäure trocken .	„ $= 0{,}0245$	0,0194
„ feucht .	„ $= 0{,}025$	0,0194
Wasserstoff trocken .	„ $= 0{,}156$	0,1805
„ feucht .	„ $= 0{,}135$	0,1345

Nach S. 215 beträgt z. B. für CO_2 gegen NO_2 der Diffusionskoeffizient 0,089 und er müsste, da es sich hier um zwei Gase von fast gleicher freier Weglänge und Molekulargewicht handelt, für die Diffusion von Kohlensäuremolekülen in Kohlensäure (Maxwells „Diffusion in sich") ebenso gross sein. Nun sahen wir aber S. 372, dass ein elektrolytisches Ion ziemlich die gleiche Beweglichkeit besitzt wie ein gewöhnliches Molekül, und wir haben offenbar zu erwarten, dass die Beweglichkeit und daher auch die Diffusionsgeschwindigkeit der

[1]) Physikalische Zeitschrift **1.** 313 (1900); ausführlicher Phil. Trans. **198.** 129 (1899).

Luftionen etwa die der gewöhnlichen Moleküle sein müsste, wenn beide gleiche Grösse haben würden. Nun finden wir aber, dass bei Kohlensäure — und ähnlich verhalten sich die andern untersuchten Gase — die Luftionen fast nur ein Drittel so schnell wandern wie die Kohlensäuremoleküle (0,0245 gegen 0,089); damit wird die Anschauung, dass bei den Luftionen eine grössere Anzahl von Molekülen sich um das Elektron gruppiert — Langevin (l. c. S. 332) schätzt sie auf etwa 7 —, ausserordentlich plausibel gemacht.

Wenn man für die Luftionen die analoge Rechnung wie S. 370 ausführt, so findet man zwischen den beobachteten und den nach Gl. (2) S. 398 berechneten Diffusionskoeffizienten relativ vorzügliche Uebereinstimmung, wenn man darin

$$n = 1$$

setzt; damit ist bewiesen, dass die Luftionen elektrisch einwertig sind, d. h. nur ein einziges (positives oder negatives) Elektron enthalten.

Wir sahen S. 366, dass bei der Diffusion eines Elektrolyts es zur Ausbildung von Potentialdifferenzen kommen muss, wenn die Beweglichkeiten der positiven und der negativen Ionen verschieden sind. Die entsprechende Erscheinung bei den Luftionen ist von Zeleny (Phil. Mag. **46.** 134, 1898) in der Weise nachgewiesen worden, dass in ein ionisiertes Gas getauchte metallische Leiter sich negativ laden, weil die beweglicheren negativen Luftionen schneller hindiffundieren als die positiven.

Auslösung der Kondensation durch Luftionen. Wenn mit Wasserdampf gesättigte Luft expandiert wird, so kühlt sie sich ab und wird infolgedessen an Wasser übersättigt, das sich, wenn Staub in der Luft vorhanden ist, als Nebel abscheidet; bei Staubfreiheit hingegen bleibt die Luft übersättigt. Bei hinreichend starker Uebersättigung vermögen jedoch auch Luftionen als Kondensationskerne zu dienen, wodurch ein neues wichtiges Reagens für sie gegeben ist.

J. J. Thomson[1]), dem wir neben seinen und seiner Schüler glänzenden Forschungen auch die Klarlegung dieser Verhältnisse verdanken, konstatierte, dass bei einem Expansionsverhältnis grösser als 1,33 sowohl die positiven wie die negativen Luftionen als Kondensationskerne der Nebeltröpfchen wirken; liegt dasselbe zwischen 1,29 und 1,33, so vermögen alle negativen, aber nur ein Teil der positiven als Kerne zu wirken. Bei einem Expansionsverhältnis von 1,27—1,29 schliesslich wirken nur die negativen Ionen auslösend auf die Kondensation ein; unterhalb 1,27 vermögen auch diese nicht mehr auslösend zu wirken.

Die beschriebene Wirkung der Luftionen ist wahrscheinlich, ebenso wie die Bindung von Gasmolekülen seitens der Elektronen, auf dielektrische Kräfte zurückzuführen; im Schlusskapitel dieses Buches werden wir auf diese Erscheinungen, die für die Atomistik von der grössten Bedeutung geworden sind, zurückkommen. Sehr auffällig ist die Tatsache, dass die negativen Ionen stärker kondensierend wirken, als die positiven.

[1]) Phil. Mag. [5] **46.** 528 (1898), [6] **5.** 346 (1903).

Positive und negative Elemente. Auf Grund der Elektronentheorie können wir uns leicht ein klares Bild über das Verhältnis von dualistischer zu unitarischer Anschauungsweise verschaffen. Die verschiedenen Elemente (bezüglich Radikale) besitzen zu den positiven und negativen Elektronen verschiedene chemische Affinität; diejenigen Elemente, die zum positiven Elektron eine ausgesprochene Verwandtschaft zeigen, bilden die positive Gruppe von Elementen; entsprechend besitzen die negativen Elemente eine Verwandtschaft zum negativen Elektron. Ausserdem besitzen die verschiedenen Elemente untereinander eine chemische Affinität, die nicht polaren Charakters ist. Dementsprechend können, ohne dass die Elektronen eine Rolle spielen, zwei Atome eines Elementes eine feste chemische Verbindung eingehen; man denke z. B. an die Festigkeit, mit der sich zwei Wasserstoffatome oder zwei Stickstoffatome untereinander zu einem Molekül vereinigen. Dasselbe gilt von vielen Verbindungen der Metalloide untereinander, wie Chlorjod, Schwefelphosphor u. s. w. Ebenso vermögen die Metalle untereinander zahlreiche Verbindungen einzugehen, bei denen wir ebenfalls gar keinen Anlass haben, auf eine Beteiligung von Elektronen zu schliessen. Der Kohlenstoff insbesondere, der einen Uebergang zwischen den ausgesprochen positiven und den ausgesprochen negativen Elementen bildet, vermag mit beiden Kategorien von Elementen zu reagieren, und da auch hier die Elektronen aus dem Spiele zu bleiben scheinen, so wird die Möglichkeit einer rein unitarischen Auffassungsweise bei den Kohlenstoffverbindungen verständlich.

Sobald aber ein positives und ein negatives Element miteinander reagieren, tritt die Fähigkeit der Ionenspaltung auf, d. h. mit diesem chemischen Prozesse ist eine Addition oder Aufspaltung eines masselosen elektrisch neutralen Moleküls verbunden; es scheint sehr bemerkenswert, dass diese Vorgänge mit einer viel durchgreifenderen Veränderung des gesamten Verhaltens verbunden sind, als diejenigen, bei denen eine Mitwirkung der Elektronen nicht stattzufinden scheint; denn während die Verbindungen der Metalle untereinander deutlich metallischen Charakter bewahren und die Verbindungen zwischen Metalloiden ebenfalls deutlich an das Verhalten ihrer Bestandteile erinnern, entsteht offenbar etwas ganz Neues und Eigenartiges, wenn ein Metall mit einem Metalloide reagiert. Eine Substanz wie Chlornatrium weist gegen ihre Komponenten die denkbar grössten Verschiedenheiten auf, wie auch bei der Bildung solcher Verbindungen offenbar ganz besonders mächtige chemische Kräfte mitwirken.

Natürlich ist es nicht unmöglich, dass auch bei den nicht polaren Wechselwirkungen elektrische Kräfte im Hintergrunde sich befinden, wie man ja auch jetzt schon vielfach hofft, die Newtonsche Attraktion ähnlich, wie es mit der Optik gelang, auf elektrische Phänomene zurückführen zu können. Das ist aber doch lediglich Sache der Zukunft; zur Zeit wird man gut daran tun, die Kräfte polarer Natur sorgfältig von den unitarischen zu trennen.

Das hier dargelegte Schema lässt die Möglichkeit vorhersehen,

dass ein Element oder Radikal mit einem positiven oder negativen Elektron zu reagieren vermag, ohne dass gleichzeitig ein anderes Element von damit entgegengesetzt polarem Charakter sich des freigewordenen Elektrons bemächtigt. Wenn dies geschähe, so würde das freie Elektron in Analogie zu den gewöhnlichen chemischen Prozessen mit einem bestimmten Dissoziationsdruck in Freiheit gesetzt werden, der sich in der lebendigen Kraft des fortgeschleuderten freien Elektrons äussern würde; vielleicht verdanken die Becquerel-Strahlen einem solchen chemischen Prozesse ihre Entstehung.

Jedenfalls kann die Wichtigkeit der neueren Forschungen auf dem Gebiete der Elektronentheorie auch für rein chemische Fragen kaum hoch genug angeschlagen werden.

X. Kapitel.

Der metallische Zustand.

Allgemeines. In einer ganz eigenartigen Form tritt uns die Materie im metallischen Zustand entgegen, welcher, wenn auch Uebergangsstufen nicht fehlen, doch im allgemeinen gegenüber dem nichtmetallischen Zustande eine scharfe Abgrenzung besitzt.

Dass die metallischen Substanzen in der Tat eine deutliche Sonderstellung einnehmen, geht in erster Linie aus ihrer Fähigkeit hervor, sich zwar untereinander häufig und leicht zu homogenen (durch gegenseitige molekulare Durchdringung entstandenen) Gemischen zu vereinigen, nicht aber mit nichtmetallischen Substanzen; wir kennen für kein einziges Metall ein nichtmetallisches Lösungsmittel, das Metalle ohne offenbare chemische Einwirkung zu lösen im stande ist, und aus dem das reine Metall durch einfache Kristallisation zurückgewonnen werden könnte, und ebensowenig sind aus einer metallischen und einer nichtmetallischen Substanz gebildete isomorphe Gemenge bekannt[1]).

Ein zweites ebenso wichtiges Kriterium für den metallischen Zustand ist die Fähigkeit, den galvanischen Strom „metallisch", d. h. im Gegensatz zur elektrolytischen Leitung ohne gleichzeitigen Transport von Materie zu leiten: die metallischen und elektrolytischen Leiter verhalten sich so verschieden, dass man sie bekanntlich als Leiter erster Klasse und zweiter Klasse unterscheidet.

Im engsten Zusammenhange mit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle steht ihre Undurchsichtigkeit; wir kennen keine nichtmetallischen Substanzen, die erst in so dünnen Schichten durchscheinend werden, wie es die Metalle tun. Im Sinne der elektromagnetischen

[1]) Nur der Umstand, dass Wasserstoff und einige andere Gase, für die wir ja viele nichtmetallische Lösungsmittel kennen, gleichzeitig auch von manchen Metallen okkludiert werden, wäre vielleicht als Ausnahme zu nennen, doch handelt es sich bei der Okklusion durch Metalle vielleicht lediglich um eine Adsorptionserscheinung (S. 130).

Lichttheorie ist die optische Undurchsichtigkeit des metallischen Zustandes darauf zurückzuführen, dass im Gegensatze zur elektrolytischen Leitfähigkeit, woselbst die Elektrizität nur gleichzeitig mit Materie sich verschieben kann, also merkliche Trägheit besitzt, die Metalle auch gegenüber so schnellen elektrischen Schwingungen, wie es die Lichtschwingungen sind, sich als gute Leiter verhalten.

Zu beachten ist, dass die metallische Leitfähigkeit in der Regel bei gewöhnlichen Temperaturen von einer sehr viel höheren Grössenordnung ist, als die der bestleitenden uns bekannten Elektrolyte, ja es scheint nach zahlreichen neuen Beobachtungen, als ob die metallische Leitung in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur, wo die elektrolytische Leitung unmerklich wird, sogar ganz ungeheure Werte anzunehmen vermag, während sie bei sehr hohen Temperaturen, bei denen wir umgekehrt Elektrolyte von ganz ausgezeichneter Leitfähigkeit kennen, mehr und mehr zu verschwinden scheint.

An der Grenze des metallischen und nichtmetallischen Zustandes stehen einige schlecht leitende Substanzen wie Kohle, Silizium, Tellur und verwandte Elemente [1]). — Bei eigentlichen chemischen Verbindungen kommt die metallische Leitfähigkeit nur selten und schwach ausgeprägt vor [2]).

In der gasförmigen Aggregatform verschwinden die Kennzeichen des metallischen Zustandes; einerseits vermögen Metalldämpfe sich mit allen anderen Gasen zu vermischen und anderseits zeigen sie keine Spur metallischer Leitfähigkeit.

Metallische Lösungen [3]). Das sonstige physikalische Verhalten flüssiger Metallgemische ist vollkommen analog dem der Gemische nichtmetallischer Substanzen. — Wir kennen geschmolzene Metalle, wie z. B. Blei und Zinn, die sich in jedem beliebigen Verhältnisse mischen lassen und sich in dieser Beziehung also ganz so wie etwa Wasser und Alkohol verhalten; andere, wie Zink und Blei, bilden zwei getrennte Schichten, die sich gegenseitig nur wenig lösen und sind daher dem Verhalten etwa von Wasser und Aether an die Seite zu stellen. Die beschränkte gegenseitige Löslichkeit ist übrigens der sehr viel häufigere Fall.

Beim teilweisen Erstarren eines flüssigen Gemisches scheidet sich zunächst in der Regel eine Komponente im reinen Zustande ab und ebenso kann man Metallgemische durch fraktionierte Destillation häufig weitgehend voneinander trennen. Die thermodynamische Theorie der Metallgemische lässt sich dementsprechend genau, wie bei nichtmetalli-

---

[1]) Vgl. hierzu die Anordnung der Elemente S. 189.

[2]) Vgl. hierzu F. Streintz, Leitvermögen gepresster Pulver, Stuttgart 1903 bei F. Enke.

[3]) Vgl. hierzu die Artikel „Chemische Natur der Metalllegierungen" von F. Förster. Naturw. Rundschau 9. Nr. 36—41 (1892) und „Konstitution einiger Legierungen" von G. Bodländer, Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1897. Nr. 34 u. 39.

schen Substanzen, entwickeln, und insbesondere sind die Molekulargewichtsbestimmungen in verdünnten Lösungen auch auf metallische Lösungen ohne weiteres zu übertragen. Als wichtigstes Resultat hat sich hier ergeben, dass die Metalle in verdünnter Lösung grossenteils einatomig sind, wie es ja auch die Dampfdichtebestimmungen für Quecksilber- und Kadmiumdampf ergeben haben; natürlich aber wird dadurch nicht ausgeschlossen, dass die gelösten Metalle mit dem Lösungsmittel Verbindungen bilden, die jedoch nur ein Atom des gelösten Metalles enthalten können.

Metalllösungen sind zu Molekulargewichtsbestimmungen nach den Raoult-van't Hoffschen Methoden von Ramsay (Zeitschr. physik. Chem. **8.** 359, 1889) von Tammann (ibid. **3.** 441, 1889) und in neuerer Zeit besonders eingehend von Heycock und Neville, (Journ. of chem. Soc., seit 1888) untersucht worden; über die wichtigsten Resultate dieser Forscher sei hier nachstehend der S. 402 erwähnten Zusammenstellung Bodländers folgend berichtet. Sie fanden (Chem. Zentralblatt **1889,** Bd. I, S. 666), dass Zinn sich rein abscheidet aus Legierungen mit Natrium, Aluminium, Indium, Kupfer, Zink, Silber, Kadmium, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei und Wismuth, und dass das Molekulargewicht dieser Metalle in den flüssigen Schmelzen so gross ist wie das Atomgewicht, dass die Moleküle also ebenso wie die Moleküle des vergasten Quecksilbers aus Einzelatomen bestehen. Aluminium und Indium bilden im Zinn Doppelatome. Nur Antimon erhöht den Schmelzpunkt der Zinns. Natrium (Chem. Zentralblatt **1889,** Bd. II, S. 1043) scheidet sich rein ab aus den Schmelzen, welche Gold, Thallium, Quecksilber und Blei enthalten, und diese Metalle sind in dem Natrium in Form einzelner Atome gelöst. Kadmium, Kalium, Lithium und Zink erniedrigen den Schmelzpunkt des Natriums weniger als gleich viel Atome der erstgenannten Metalle, bilden also vielleicht Doppelatome neben einfachen. Auch Wismut (Chem. Zentralblatt **1891,** Bd. I, S. 129) scheidet sich aus den Legierungen mit den meisten Metallen rein aus und die folgenden Metalle bilden im geschmolzenen Wismut einatomige Moleküle: Blei, Thallium, Quecksilber, Zinn, Palladium, Platin, Gold, Kadmium, Natrium und Silber. Zink, Kupfer und Arsen bilden grössere, zwei- oder dreiatomige Moleküle; Antimon erhöht den Schmelzpunkt des Wismuts, scheidet sich also mit demselben gemischt oder verbunden aus der Schmelze aus. Kadmium bildet mit Silber, das den Schmelzpunkt erhöht, Verbindungen. Aus den übrigen Schmelzen scheidet sich reines Kadmium aus. In diesen Schmelzen bestehen nur aus je einem Atom die Moleküle von Antimon, Platin, Wismut, Zinn, Natrium, Blei und Thallium. Mehratomige Moleküle bilden im geschmolzenen Wismut die Metalle Kupfer, Quecksilber, Zink, Palladium, Kalium, Gold und Arsen. Aus geschmolzenen Legierungen scheint sich Blei immer im reinen Zustande abzuscheiden. Während Gold, Palladium, Silber, Platin und Kupfer hauptsächlich einatomige Moleküle im geschmolzenen Blei bilden, sind die Moleküle der übrigen Metalle in diesem Lösungsmittel grösser. Insbesondere sind Antimon, Kadmium, Quecksilber und Wismut in Form von Doppelatomen im geschmolzenen Blei enthalten. Löst man Gold und Kadmium gleichzeitig in Zinn, so bildet sich (Chem. Zentralblatt **1892,** Bd. I, S. 153) in der Lösung eine Verbindung AuCd, die sich auch bei genügender Konzentration kristallisiert ausscheidet. Dieselbe Legierung bildet sich nach neueren Untersuchungen auch (Chem. Zentralblatt **1894,** Bd. I, S. 410), wenn Gold mit Kadmium in Zinn, Thallium, Wismut oder Blei gelöst werden. Mit Silber bildet Kadmium in Lösungen in Zinn, Blei oder Thallium die Verbindung Ag_2Cd, in geschmolzenem Wismut dagegen die Verbindung Ag_4Cd. Gold verbindet sich mit Aluminium, wenn man beide Metalle in Zinn löst, zu einer im Zinn unlöslichen kristallisierten Verbindung Al_2Au. Man kann durch Zusatz von Aluminium zu goldhaltigem Zinn das gesamte Gold in Form dieser Verbindung ausfällen, so dass reines Zinn zurückbleibt. Aus einer Lösung von Gold, Silber oder Platin in Thallium (Chem. Zentralblatt **1894,** Bd. I, S. 266)

scheidet sich reines Thallium aus; die gelösten Metalle, namentlich Gold, Silber und Platin, bilden im Thallium einatomige Moleküle. In Zink sind Zinn, Wismut, Thallium, Blei, Antimon, Magnesium einatomig, und alle diese Lösungen scheiden beim Erstarren zunächst Zink in reinem Zustande ab (Journ. chem. Soc. 71. 383, 1897).

Dass gelöste Metalle, wie gewöhnliche gelöste Stoffe die Erscheinung der Hydrodiffusion zeigen, war vorherzusehen, weil sie den Gesetzen des osmotischen Druckes gehorchen. Merkwürdigerweise sind sogar, wie G. Meyer[1]) nachgewiesen hat, die Diffusionskonstanten und demgemäss auch die Reibungshindernisse, die gelöste Metalle in Quecksilber erfahren, von der gleichen Grössenordnung wie die der Salze in Wasser. — Dass mit starkem Druck aneinander gepresste Metallstücke miteinander allmählich verschweissen, hat Spring[2]) durch eine Reihe interessanter Versuche gezeigt und damit gleichzeitig bewiesen, dass auch feste Metalle ineinander zu diffundieren im stande sind (vgl. auch S. 172).

Metalllegierungen. Bietet bereits die Untersuchung flüssiger Metallgemische erhebliche Hindernisse, die hauptsächlich in ihrer Undurchsichtigkeit ihren Grund haben und häufig dem Experimentator die Entscheidung schwierig machen, ob er es mit einer homogenen Flüssigkeit, einer Emulsion oder mit einer von kleinen Kristallen erfüllten Lösung zu tun hat, so häufen sich diese Schwierigkeiten noch bei der Untersuchung von im festen Aggregatzustande befindlichen Gemischen, wo meistens selbst kaum die Frage zu beantworten ist, ob man es mit amorpher oder kristallisierter Substanz zu tun hat.

Einfach ist z. B. das Verhalten von Zink-Kadmium-Gemischen[3]); die Schmelzpunkte der Legierungen fallen mit zunehmendem Kadmiumgehalte von 418,5°, dem Schmelzpunkte des reinen Zinks bis auf 264,5°, dem Schmelzpunkt einer Legierung mit 75 Atomprozent Zink. Anderseits wird durch Zusatz von Zink der Schmelzpunkt des Kadmiums (320,5°) ebenfalls auf 264,5° heruntergedrückt, wenn eine Legierung von 75 Atomprozent Zink erreicht ist. Diese Legierung, die bei letzterer Temperatur scheinbar homogen erstarrt, ist den sogenannten Kryohydraten (S. 128) vollkommen an die Seite zu stellen, und die durch Erstarren gebildete Legierung von der erwähnten Zusammensetzung besteht aus einem mechanischen Gemenge von Zink- und Kadmiumkristallen. In der Regel aber scheiden sich aus derartigen Gemischen Verbindungen und zwar häufig von verschiedener Zusammensetzung ab, und die Neigung der Metalle ist besonders bemerkenswert, den kristallwasserhaltigen Salzen, Doppelsalzen u. dgl. analoge, wesentlich an den festen Aggregatzustand gebundene Verbindungen zu bilden. Sicherlich sind zahlreiche Metalllegierungen ein inniges, mechanisches Gemenge derartiger Verbindungen und der reinen Metalle, wie sich

[1]) Wied. Ann. 61. 225 (1897).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. 15. 65 (1894).
[3]) Heycock u. Neville, Journ. chem. Soc. 71. 383 (1897).

häufig durch Untersuchung von Aetzfiguren, die durch Anätzen einer polierten Fläche mit Salpetersäure oder dgl. entstehen, auch dem Auge sichtbar machen lässt.

Die von Bodländer besonders betonte Anschauung, dass die meisten Legierungen keine andere Struktur haben, als etwa ein mehr oder minder feinkörniger Granit, würde noch besser begründet erscheinen, wenn es ebenso wie beim Granit gelänge, durchsichtige Dünnschliffe von Legierungen herzustellen, in denen man unter dem Mikroskope die Kristalle der verschiedenen Substanzen nebeneinander liegen sehen würde. Dies schien wegen der Undurchsichtigkeit der Legierungen auch in den dünnsten Schichten nicht erreichbar zu sein. Indessen ist es Heycock und Neville (Proceed. Chem. Soc. **1896/97**, 105) gelungen, auch diese Aufgabe mit Hilfe der von Röntgen entdeckten unsichtbaren Strahlen zu lösen, indem sie von dünnen Platten der Legierungen von Natrium mit Gold mit Hilfe der Röntgenstrahlen Photographien mit durchfallenden Strahlen aufnahmen. Es zeigte sich, dass sich in einer wenig durchlässigen Grundmasse sehr durchlässige Kristalle von farnkrautartiger Verästelung, etwa von der Form der Salmiakkristalle ausgeschieden hatten. Die durchlässigen Kristalle bestehen aus reinem Natrium, welches nach der Form der Kristalle regulär ist. Die Grundmasse wird aus dem eutektischen Gemische kleinster Goldkristalle neben kleinsten Natriumkristallen gebildet; sie ist wegen des Goldgehaltes für die Röntgenstrahlen fast undurchlässig. Platten aus sehr goldreichen Legierungen zeigen umgekehrt undurchlässige Kristalle von reinem Golde in einer durchlässigeren natriumhaltigen Grundmasse. Platten aus reinem Natrium zeigen keine Kristallisation, weil die ganze Masse gleichzeitig kristallisiert, so dass die einzelnen Individuen sich gegenseitig in der Ausbildung behindern. In den Legierungen hingegen sind bei Beginn der Kristallbildung die einzelnen Kristalle voneinander durch die erst bei tieferer Temperatur erstarrende eutektische Mischung getrennt, so dass sie sich deutlich entwickeln können. — Es ist zu hoffen, dass die Anwendung der gleichen Methode auch über den Aufbau von solchen Legierungen sicheren Aufschluss geben wird, deren Bestandteile geringere Unterschiede in der Durchlässigkeit zeigen. — Dass die Untersuchung des spezifischen Volums von Metalllegierungen zur Feststellung chemischer Verbindungen wichtig ist, hat E. Maey (Zeitschr. physik. Chem. **38**. 292, 1901) gezeigt.

Durch die neueren Untersuchungen scheint es in vielen Fällen sicher festgestellt zu sein, dass die Fähigkeit der Metalle, isomorphe Gemische zu bilden, wenn überhaupt, so doch nur äusserst selten vorhanden ist; dies wird sehr plausibel, wenn man bedenkt, dass die Bildung isomorpher Gemische innerhalb weiterer Grenzen oder gar in jedem Mengenverhältnisse fast ausschliesslich bei chemisch analog konstituierten Stoffen anzutreffen ist (S. 186), dass aber zwischen verschiedenen Elementen der chemische Unterschied fast immer zu gross sein wird, um die Bildung isomorpher Gemische zu gestatten. So sahen wir bereits oben (S. 402), dass selbst die Fähigkeit der flüssigen Metalle, in allen Verhältnissen sich zu mischen, relativ selten vorkommt.

Elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. Das physikalische Verhalten der Metallgemische ist im ganzen, hauptsächlich wohl wegen der grösseren experimentellen Schwierigkeiten auf diesem Gebiete, weniger untersucht; bemerkt sei hier nur, dass das spezifische Volumen von Kupfergold, Antimonwismut und anderen Legierungen eine additive Eigenschaft ist; Kupferzinn, Silbergold, Zinngold zeigen eine deutliche

Kontraktion, Antimonzinn, Zinnkadmium, Kadmiumblei aber eine deutliche Dilatation. Die spezifische Wärme fester Legierungen ist nach Regnault[1]) ausgesprochen additiv; doch ist hier zu beachten, dass auch bei im festen Aggregatzustande befindlichen chemischen Verbindungen fester Stoffe die Wärmekapazität des entstandenen Produktes gleich der der reagierenden Komponenten ist. Im allgemeinen gestattet das bisherige Beobachtungsmaterial wohl den Schluss, dass die gegenseitige Beeinflussung der Eigenschaften infolge der Vermischung meistens erheblich ist, und es wird auch hierdurch die Vermutung nahe gelegt, dass bei der Mischung von Metallen häufig chemische Verbindungen entstehen. Diese Anschauung gewinnt noch dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass die Mischungswärme (z. B. beim Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink zu Messing, bei Herstellung von Natriumamalgam) häufig ungewöhnliche Beträge annimmt, die sogar zu Feuererscheinungen Anlass geben können.

Besonders wichtigen Aufschluss in dieser Beziehung verspricht das Studium der elektrischen Leitfähigkeit von Legierungen, über die C. Liebenow[2]) sehr bemerkenswerte theoretische Betrachtungen angestellt hat. Da der Raum leider eine Wiedergabe seiner Rechnung nicht gestattet, so seien hier nur die Grundzüge seiner Theorie dargelegt. Die Leitfähigkeit einer Legierung wird im allgemeinen kleiner sein müssen, als sie sich nach der Gesellschaftsrechnung aus den Leitfähigkeiten der reinen Metalle berechnet, weil der galvanische Strom im allgemeinen infolge des Auftretens von Thermokräften elektromotorische Gegenkräfte erzeugen wird.

Denken wir uns nämlich den Leiter der Einfachheit willen aus dünnen, abwechselnd aneinander gelagerten Plättchen der beiden Metalle, die die Legierung bilden, zusammengesetzt, so werden an den Berührungsstellen Peltiereffekte (Erwärmung resp. Abkühlung der Berührungsstellen) entstehen, d. h. es werden die Berührungsstellen abwechselnd erwärmt und abgekühlt, so dass der Leiter zu einer Thermosäule wird, deren elektromotorische Kraft dem Strome entgegenwirken muss; da diese Gegenkraft, wie leicht zu sehen, obenein der Stromstärke proportional sein muss, so ist der schliessliche Effekt einfach der, dass der Widerstand der Legierung vergrössert erscheint. Derselbe Effekt muss auch dann eintreten, wenn die beiden Metalle nicht, wie eben angenommen, in Plättchenform, sondern, wie es der Wirklichkeit entsprechen wird, in Gestalt sehr kleiner Teilchen ineinander eingelagert sind.

Es ergibt sich so für den spezifischen Widerstand einer Metalllegierung die Formel

$$C_0 (1 + \gamma t) = A_0 (1 + \alpha t) + B_0 (1 + \beta t);$$

darin bedeutet A_0 den wirklichen Widerstand bei 0°, B_0 den durch die thermoelektrischen Effekte erzeugten (scheinbaren) Widerstand oder, was physikalisch das gleiche ist, die der Stromstärke proportionale elektromotorische Gegenkraft, C_0 den direkt beobachteten Widerstand; α, β, γ sind die Temperaturkoeffizienten.

Man findet nun für den Temperaturkoeffizienten der meisten reinen Metalle den Wert 0,004 (ziemlich nahe gleich dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase),

[1]) Ann. chim. phys. (2) **78.** 5 (1840).

[2]) Zeitschr. für Elektrochemie 1897, Bd. IV, S. 201. Separat erschienen: „Der elektrische Widerstand der Metalle", bei Knapp, Halle 1898.

oder es wächst mit andern Worten der Widerstand der meisten reinen Metalle, worauf schon Clausius (1858) hindeutete, der absoluten Temperatur angenähert proportional. Von den thermoelektrischen Gegenkräften ist von vornherein im allgemeinen anzunehmen, dass sie mit der Temperatur sich nur wenig ändern; die Beobachtungsresultate rechtfertigen diese Annahme, so dass man in erster Annäherung

$$\beta = 0$$

setzen kann.

Aus den vorstehenden Ueberlegungen lassen sich eine Reihe interessanter Schlüsse ziehen:

1. Im allgemeinen (wenn nämlich B_0 einen beträchtlichen Wert besitzt) wird der spezifische Widerstand einer Legierung sehr viel grösser sein als derjenige der Komponenten, der Temperaturkoeffizient hingegen erheblich kleiner als der der reinen Metalle.
2. Bei thermoelektrisch indifferenten Metallen hingegen ist B_0 klein und hier ist der spezifische Widerstand aus dem der Komponenten berechenbar; der Temperaturkoeffizient solcher Legierungen ist ebenso gross wie der der reinen Metalle.
3. Bildet sich bei der Vermischung der Metalle eine Verbindung und wählt man das Mengenverhältnis der Komponenten so, wie es ihrer Zusammensetzung entspricht, so muss B_0 verschwinden und der Temperaturkoeffizient gleich dem der reinen Metalle werden; ein Ueberschuss jeder der Komponenten verursacht dann also, dass B_0 einen merklichen Wert erhält, womit dann gleichzeitig ein Fallen des Temperaturkoeffizienten verbunden ist.

Die vorstehenden Schlussfolgerungen werden, wie Liebenow bei Besprechung des bisher leider ziemlich lückenhaften Beobachtungsmaterials eingehender nachweist, durch die Erfahrung in überraschender Weise bestätigt; zweifellos ist damit ein Weg zur Erforschung der Konstitution von Metalllegierungen gegeben, der zu den wichtigsten Resultaten zu führen verspricht. (Vgl. hierzu auch die originellen Betrachtungen des gleichen Autors „über die Konstitution des Quecksilbers". Zeitschr. für Elektrochemie **4**. 515, 1898.)

Zur Theorie der metallischen Leitung. Nach dem Vorstehenden werden wir nicht zweifelhaft sein können, dass der Weg zur tieferen Erkenntnis des metallischen Zustandes über eine Theorie der metallischen Leitung führen wird, gerade so wie die Theorie der elektrolytischen Leitung zur Erkenntnis der eigentümlichen Molekularkonstitution der Elektrolyte geführt hat.

Zur Zeit liegen jedoch auf diesem Gebiete nur Anfänge vor. Die nächstliegende Annahme wird offenbar die sein, dass in den Metallen elektrische Teilchen vorhanden sind, die bei der Stromleitung wandern, im Gegensatz zu den Ionen aber masselos sind. Die ausgezeichnete Leitfähigkeit vieler Metalle lässt vermuten, dass die Zahl solcher Teilchen sehr gross ist, und diese Annahme wird dadurch gestützt, dass im metallischen Zustande die Materie in grosser Dichte vorhanden, d. h. dass durch die zahlreichen elektrischen Teilchen eine starke Elektrostriktion (S. 382) hervorgerufen ist. Die Existenz von elektrischen masselosen Atomen wurde uns schon durch die S. 390 angestellten Betrachtungen wahrscheinlich gemacht; wir würden hiernach in den Metallen Lösungsmittel zu erblicken haben, in welchen die Dissoziation

$$\oplus\ominus = \oplus + \ominus$$

erhebliche Beträge angenommen hat.

Wenn man annimmt, dass für die freien Elektronen in den Metallen die Prinzipien der kinetischen Gastheorie gelten und dass insbesondere ihre lebendige Kraft sich mit derjenigen der gewöhnlichen Moleküle ins Gleichgewicht setzt, so lässt sich das Verhältnis von Wärme- und Elektrizitätsleitung der Metalle in guter Uebereinstimmung mit der Erfahrung berechnen; vgl. Drude, Ann. d. Phys. 1. 566 (1900), Reinganum, ibid. 2. 398 (1900).

XI. Kapitel.

Die kolloidalen Lösungen.

Kolloide und Kristalloide. Bei seinen Versuchen über die Hydrodiffusion gelangte Graham[1]) dazu, die in Lösung befindlichen Stoffe in zwei Gruppen zu teilen, deren chemisches und physikalisches Verhalten charakteristisch verschieden ist; diese Verschiedenheit erschien Graham so hervorstechend, dass er sie als „zwei verschiedene Welten der Materie" bezeichnete, und den „Kristalloidzustand" der Stoffe in einen scharfen Gegensatz zum „Kolloidzustand" setzte. Der Unterschied offenbart sich am deutlichsten in ihren Lösungen; bisher beschäftigten wir uns mit den Lösungen der Kristalloide, nunmehr wollen wir uns denen der Kolloide zuwenden. Als wichtigste Beispiele der letzteren seien diejenigen von Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und vielen anderen Metalloxyden, ferner Stärkemehl, Dextrin, Gummi, Karamel, Tannin, Eiweiss, Leim u. s. w. angeführt. Auch von einigen Elementen, wie Selen und Silber, hat man neuerdings kolloidale Lösungen hergestellt.

Die Benennungen rühren daher, dass die Kristalloidsubstanzen durch die Fähigkeit ausgezeichnet sind, leicht den kristallisierten Zustand anzunehmen, während die Kolloide, welchen Graham den Namen nach einem ihrer wichtigsten Repräsentanten, dem Leim, gegeben hat, hierzu überhaupt unfähig oder wenigstens sehr träge sind. Wichtiger für uns sind jedoch die Unterschiede, welche die beiden Körperklassen im Zustande der Lösung zeigen; wir werden alsbald erkennen, wie in dem osmotischen Drucke kristalloider und kolloidaler Lösungen jene Unterschiede ihre in die Augen springende Form annehmen.

Zur Entdeckung des eigentümlichen Wesens kolloidaler Lösungen wurde Graham, wie schon erwähnt, durch seine Untersuchungen über die Diffusionsgeschwindigkeit geführt; die Diffusion der Kolloide, im übrigen vollkommen analog derjenigen der Kristalloide, ist eine vergleichweise ausserordentlich langsame, wie es die folgenden, von Graham bei 10° gefundenen Zeiten gleicher Diffusion beweisen:

---

[1]) Lieb. Ann. 121. 1 (1862).

Kristalloide.		Kolloide.	
Salzsäure	1	Eiweiss	49
Chlornatrium . .	2,33	Karamel	98
Zucker	7		
Magnesiumsulfat .	7		

Osmotischer Druck. Es waren die Ansichten früher darüber geteilt, ob man eine kolloidale Lösung als blosse Emulsion oder als wirkliche Lösung aufzufassen hätte. Nunmehr jedoch, wo wir aus der Erscheinung der Diffusion unmittelbar auf ein Druckgefälle (S. 133) schliessen müssen, kann kaum mehr ein Zweifel darüber bestehen, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen den Lösungen der Kolloide und der kristallisierbaren Substanzen nicht besteht[1]). Nur spricht die grosse Langsamkeit der Diffusion entschieden einerseits für eine geringe treibende Kraft, d. h. für einen kleinen osmotischen Druck, und anderseits für einen grossen Reibungswiderstand, den die Moleküle bei ihrer Fortbewegung im Wasser erfahren; beides lässt sich aus der Annahme erklären, dass die Kolloide ein ausnehmend hohes Molekulargewicht besitzen.

Tatsächlich ergeben die an kolloidalen Lösungen angestellten Versuche ganz exzeptionell kleine Werte des osmotischen Druckes. So erhielt Pfeffer[2]) bei Anwendung einer Ferrocyankupfermembran für arabischen Gummi bei den danebenstehenden Konzentrationen folgende Druckwerte, die sich auf eine Temperatur von 15° beziehen; zum Vergleich sind die entsprechenden Druckwerte des Rohrzuckers daneben gesetzt.

Konz.	Arab. Gummi	Rohrzucker	*M*
1%	6,9 cm Hg	51,8 cm Hg	2570
6%	25,9 „ „	310,8 „ „	4110
14%	70,0 „ „	725,2 „ „	3540
18%	119,2 „ „	932,4 „ „	2680

Das in der letzten Kolumne verzeichnete Molekulargewicht *M* des Gummi ist nach den bekannten Regeln (S. 259) aus dem Molekulargewichte des Rohrzuckers (342), multipliziert mit dem Verhältnis der entsprechenden osmotischen Drucke, berechnet.

In der folgenden Tabelle sind einige in ähnlicher Weise berechnete Molekulargewichte nebst den von Pfeffer beobachteten osmotischen Drucken angeführt:

---

[1]) Wohl aber unterscheiden sich Suspensionen insofern von den gelösten Stoffen, als sie keinen (irgendwie merklichen) osmotischen Druck ausüben und daher auch nicht diffundieren können; dies Kriterium ist auffallenderweise bei manchen neueren Arbeiten ausser acht gelassen.

[2]) Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

Substanz	Membran	Konz.	Temp.	Druck	Molekulargew.
Dextrin .	Ferrocyankupfer	1%	16°	16,6 cm Hg	1080
Konglutin .	Calciumphosphat	2%	16°	3,8 „ „	9500
Leim . .	Ferrocyankupfer	6%	23,3°	23,7 „ „	4900
„ . .	Pergament	6%	23,3°	21,3 „ „	5200

Ferner bestimmte Linebarger[1]) den osmotischen Druck kolloidaler Wolframsäure, wobei als halbdurchlässige Wand Pergamentpapier diente, das für gelöste Kolloide undurchlässig ist. Eine Lösung, die 24,67 g H_2WO_4 im Liter enthielt, wies bei 17° einen Druck von 25,2 cm Hg auf, woraus sich das Molekulargewicht zu 1700 berechnet, der Formel $(H_2WO_4)_7 = 1750$ ziemlich gut entsprechend; eine zweite Lösung, die 10 g im Liter enthielt, führte zum Molekulargewicht 1720.

Gefrierpunkt und Dampfdruck. Im Einklang mit der Kleinheit des osmotischen Drucks steht die Beobachtung, dass kolloidale Lösungen einen von dem des reinen Wassers nur sehr wenig verschiedenen Gefrier- und Siedepunkt besitzen. Die Dampfspannung des Wassers wird, wie Tammann[2]) konstatierte, nur verhältnismässig unbeträchtlich durch Hinzufügen selbst bedeutender Mengen von Gelatine und Gummi herabgedrückt; als ein Beispiel dafür, wie gering die Gefrierpunktserniedrigung kolloidaler Lösungen ist, seien einige der von Sabanejew und Alexandrow[3]) mit Eieralbumin erhaltenen Zahlen mitgeteilt:

Menge des Eiweiss in 100 g Wasser	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekular-gewicht
14,5	0,020	14 000
26,1	0,037	13 000
44,5	0,060	14 000

Freilich sind derartige Messungen dem Einwande ausgesetzt, dass die beobachteten, an sich schon sehr kleinen Erniedrigungen obenein mehr oder weniger vollständig auf Rechnung von Verunreinigungen des Kolloids zu setzen und demgemäss die in der dritten Kolumne verzeichneten Molekulargewichte nur als untere Grenzwerte aufzufassen seien. Jedenfalls aber setzen sie es in Evidenz, dass die ungewöhnliche Grösse des Molekulargewichts von in kolloidaler Lösung befindlichen Stoffen eine ihrer hervorragendsten Eigenschaften darstellt.

[1]) Sil. Journ. [3] **43.** 218 (1892).

[2]) Mem. d. Petersb. Akad. **35**, Nr. 9 (1887).

[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **2.** 7—19 (1891); referiert Zeitschr. physik. Chem. **9.** 88 (1892).

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass bereits Graham die Frage aufwarf, „ob der zusammengesetzte Charakter des Moleküls nicht die Grundlage des Kolloidalzustandes sei“ (l. c. S. 71). Wenn also die kolloidalen Lösungen auch gleichsam einen Uebergang bilden von einer wirklichen Lösung zu einer Emulsion, so stehen sie jener doch zweifellos viel näher, als einer grob mechanischen Suspension.

Molekulargewicht der Kolloide. Zur weiteren Untersuchung kolloidaler Lösungen und speziell zur genaueren Bestimmung des Molekulargewichts dürfte sich ganz besonders die oben beschriebene osmotische Methode eignen; denn während bei Dampfdruck- und Gefrierpunktsmessungen die nur äusserst schwer zu entfernenden Verunreinigungen durch fremde Salze eine genaue Messung fraglich machen, sind sie unschädlich bei der osmotischen Messung, weil die Salze die Pergamentmembran leicht zu durchdringen vermögen und daher an der beobachteten Druckwirkung sich nicht beteiligen. Ausserdem entsprechen den manometrisch noch sehr wohl messbaren Drucken, um die es sich hier handelt, nur äusserst kleine, nach wenigen Zentigraden zählende Gefrierpunktserniedrigungen oder Siedepunktserhöhungen. Die gleiche Untersuchungsmethode, angewandt auf Gemische mehrerer Kolloide, dürfte zu Aufschlüssen über die gegenseitige Einwirkung der Kolloidmoleküle führen; es beansprucht die noch sehr dunkle Frage nach der Reaktionsfähigkeit der Kolloidmoleküle natürlich ganz besonderes Interesse.

In der folgenden Tabelle stelle ich einige weitere, nach der Gefriermethode erhaltene Zahlen zusammen:

Substanz	Molekulargewicht	Beobachter
Inulin	2200	Brown und Morris[1])
Maltodextrin	965	
Stärke	ca. 25000	
Gummi	„ 1800	Gladstone und Hibbert[2])
Karamel	„ 1700	
Eisenoxydhydrat	„ 6000	
Wolframsäure	„ 800	Sabanejeff[3])
Glykogen	1625	
Kieselsäure	mindestens 49000	
Tannin	1100	

Wenn die Zahlen wegen der Kleinheit der beobachteten Erniedrigungen auch unsicher sind, so beweisen sie doch unzweifelhaft, dass die Kolloide ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen.

[1]) Chem. Zentralbl. 1889, II 122.
[2]) Ibid. 189; Phil. Mag. 28. 38 (1889).
[3]) Ibid. 1891, I 10.

Uebrigens scheinen auch andere Lösungsmittel als Wasser zur Herstellung kolloidaler Lösungen brauchbar zu sein; Kautschuk in Benzol gelöst lieferte ein Molekulargewicht von 6500 (Gladstone und Hibbert), Tannin in Eisessig 1100 (Sabanejeff). Es sei ferner noch erwähnt, dass bereits Graham (vgl. auch S. 411) die eigentümliche Trägheit der Kolloidsubstanzen durch ihr hohes Molekulargewicht erklärte und aus der Beobachtung, wonach z. B. Gummisäure, deren Zusammensetzung sich durch die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ wiedergeben lässt, durch sehr kleine Mengen Kalk oder Kali neutralisiert wird, auf ein viel höheres Molekulargewicht schloss, als jener Formel entspricht.

Von Sabanejeff[1]) wurde versucht, auf die Grösse des Molekulargewichts eine Klassifikation der gelösten Kolloide zu begründen; als höhere oder typische Kolloide bezeichnet er diejenigen, deren Molekulargewicht grösser als 30000 ist; es gehören zu dieser Gruppe Stärke, Kieselsäure, Eisenoxyd, wahrscheinlich auch Schwefelantimon, Schwefelkupfer, weinsaures Kali-Eisenoxyd und Silber. Der Gruppe der niederen Kolloide, deren Molekulargewicht kleiner als 30000 ist, sind Wolframsäure, Molybdänsäure, Arabinsäure, Tannin, Glykogen, Inulin, Dextrin, Albumin u. s. w. beizuzählen. Lässt man Lösungen der niederen Kolloide durch Abkühlung vollständig erstarren, so erhält man beim Schmelzen wiederum eine farblose Lösung, während die Kolloide der ersten Gattung bei diesem Prozess mehr oder weniger vollständig in den unlöslichen Zustand übergehen[2]); Lösungen der „typischen Kolloide" sind mit anderen Worten übersättigt.

Gelatinieren. Viele kolloidale Lösungen können infolge Zusatzes gewisser fremder Substanzen oder auch bisweilen freiwillig gerinnen oder gelatinieren. Worin dieser Prozess besteht, ob er etwa dem Kristallisationsprozess vergleichbar ist, lässt sich zur Zeit nicht sicher entscheiden. Graham gelangte bei seinen Untersuchungen zu der Anschauung, dass derartige Zusätze nur einen Vorgang beschleunigen, der doch bevorsteht, und es erscheint in der Tat nicht zweifelhaft, dass kolloidale Lösungen, die durch geringen Zusatz fremder Substanzen zum Gerinnen oder Gelatinieren gebracht werden können, als übersättigt und demgemäss als in einem labilen Zustande befindlich anzusehen sind. Andere kolloidale Lösungen, wie z. B. die von Gelatine, Agar-Agar u. s. w., erstarren nur unterhalb gewisser Temperatur und verflüssigen sich wieder, wenn man die Temperatur entsprechend steigert; hier handelt es sich offenbar um einen Gleichgewichtszustand zwischen der Gallerte und der tropfbar flüssigen Lösung, der mit demjenigen zwischen Salz und gesättigter Lösung in Parallele zu stellen ist.

Die nächstliegende Auffassung des Charakters der gelatinierten

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **1.** 80 (1891); referiert Zeitschr. physik. Chem. **9.** 89 (1892).

[2]) Vgl. dazu Ljubavin, Chem. Zentralbl. 1890, I 515.

Lösungen ist wohl die, dass man es hier mit einer gewebeartig, also mit einer ungeheuren Oberfläche ausgeschiedenen festen, und zwar wohl immer amorphen Substanz zu tun hat, deren Zwischenräume mit Wasser erfüllt sind, welches kapillar festgehalten wird. Durch Verdunsten lässt sich der grösste Teil dieses durch „Kapillaraffinität“ [1]) gebundenen Wassers entfernen; dort aber, wo die Zwischenräume des Gewebes sehr klein sind, findet eine Abgabe nur bei sehr energischer Trocknung statt.

Bringt man eine getrocknete Gallerte mit Wasser in Berührung, so quillt sie auf; dieser Vorgang wäre also als kapillare Aufsaugung des Wassers zu deuten, die eine starke Volumvermehrung zur Folge hat. Wie gross die Kraft ist, welche das Wasser in die Kolloidsubstanz hineintreibt, kann man daraus ersehen, dass durch quellendes Holz Granitblöcke zum Zerspringen gebracht werden können; die Arbeit, welche von den Kapillar- und Adhäsionskräften geleistet wird, bedingt eine, wenn auch nicht bedeutende, Wärmeentwicklung, wie E. Wiedemann und Lüdeking[2]) beobachteten, ihrerseits aber als „Hydratationswärme“ auffassten.

Durch Zusatz weiterer Wassermengen können einige Kolloide, wie Gelatine, Leim u. s. w. zur Lösung gebracht werden, andere aber nicht, wie z. B. Kieselsäure; die Auflösung ist, wie die soeben genannten beiden Forscher gleichfalls konstatierten, mit einer Absorption von Wärme verbunden, was mit der Erscheinung harmoniert, dass die Lösungswärme fester Stoffe meistens negativ ist; die Koagulation kolloidaler Kieselsäure ist dementsprechend von einer Entwicklung von Wärme begleitet.

Eine gelatinierte Lösung bietet mehrfache Eigentümlichkeiten; ein Mittelding zwischen fest und flüssig, der Grösse der inneren Reibung nach mehr zu den festen Stoffen hinneigend, sowie durch den Besitz einer deutlichen Verschiebungselastizität scharf von strengflüssigem Brei unterschieden, hat sie sich doch viele Eigenschaften der tropfbar flüssigen Lösungen bewahrt: sie vermag Kristalloide zu lösen und gestattet ihnen freie Diffusion, die sogar nach den älteren Versuchen Grahams, der mit Gelatinelösungen, und besonders nach den neueren Voigtländers[3]), der mit Agar-Agarlösungen operierte, mit merklich derselben Geschwindigkeit stattfindet, wie in reinem Wasser. Im Einklang damit wird auch die elektrische Leitfähigkeit der Salze, welche nach den früher dargelegten Prinzipien im engen Zusammenhange mit ihrem Diffusionsvermögen steht, durch Gelatinieren der Lösung nur wenig geändert; dasselbe scheint von der Reaktionsfähigkeit zu gelten, wie aus der von Reformatzky[4]) gemachten

---

[1]) Graham l. c. S. 72. — Vgl. übrigens auch die interessanten Versuche Linebargers über Koagulierungsgeschwindigkeit Journ. Am. Chem. Soc. **20.** 375 (1898).

[2]) Wied. Ann. **25.** 145 (1885).

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **3.** 316 (1889).

[4]) Ibid. **7.** 34 (1891).

Beobachtung zu schliessen ist, wonach die Geschwindigkeit, mit welcher Methylacetat von Säuren katalysiert wird, in mit Agar-Agar gelatiniertem Wasser bis auf 1 Prozent so gross sich ergab wie in reinem Wasser.

Aus diesen Eigenschaften erklären sich einige Anwendungen, welche die gelatinierten Lösungen erfahren haben und die teilweise von hervorragender Wichtigkeit sind. Die lichtempfindliche Schicht der photographischen Platten, die bei dem älteren nassen Verfahren flüssig war, wird bei dem modernen Trockenverfahren durch eine gelatinierte Lösung, bezw. Emulsion der lichtempfindlichen Substanzen gebildet, wodurch die praktische Handhabung in früher ungeahnter Weise erleichtert worden ist; um galvanische Elemente bequem transportieren zu können, gelatinierte man die elektrolytische Flüssigkeit, mit der sie beschickt werden, was zur Konstruktion der sogenannten „Trockenelemente" führte; die Einführung der Nährgelatine in die Bakteriologie durch Robert Koch bedeutet eine neue Epoche dieser Wissenschaft; schliesslich sei noch erwähnt, dass die Explosionstechnik durch Anwendung gelatinierter Lösungen von Schiessbaumwolle (rauchschwaches Pulver) eine weitgehende Umgestaltung erfahren hat, besonders seitdem Alfred Nobel die Schiessbaumwolle mit Nitroglyzerin gelatinierte und so als Lösungsmittel selbst einen Sprengstoff zur Anwendung brachte.

Merkwürdigerweise aber vermag eine gelatinierte Lösung nicht mehr von einem zweiten Kolloide aufzunehmen, indem sie dessen Diffusion fast gänzlich verhindert; aus diesem Grunde stellt sie eine halbdurchlässige Wand dar, welche dem Wasser und den in ihm löslichen Kristalloiden freien Durchgang gestattet, nicht aber den in Wasser gelösten Kolloiden.

Dieser Umstand, der schon Graham bekannt und mit Recht im höchsten Maasse auffällig war, erklärt es, warum eine deutliche Osmose bei Anwendung tierischer Membran, Pergament- oder planiertem Papier nur gegenüber kolloidalen Lösungen zu beobachten ist; derartige Membrane besitzen eben die Eigenschaft der gelatinierten Lösungen, der Diffusion der Kristalloide keinen grösseren Widerstand entgegenzusetzen, als reines Wasser, hingegen die der Kolloide fast völlig zu verhindern. Bevor man die S. 134 beschriebenen, auch für viele Kristalloide undurchlässigen Wände kennen gelernt hatte, war man geneigt, den kolloidalen Lösungen eine ganz besonders starke osmotische Wirksamkeit zuzuschreiben, und erst Pfeffers Versuche brachten die Aufklärung, dass gerade das Gegenteil der Fall ist.

Worauf die Undurchlässigkeit einer gelatinierten Lösung einem gelösten Kolloide gegenüber beruht, darüber lässt sich zur Zeit nichts Sicheres aussagen; vielleicht ist die Vorstellung gestattet, dass die Maschen des mit Wasser erfüllten Gewebes zu fein sind, um den grösseren Kolloid-, aber genügende Weite besitzen, um den kleineren Kristalloidmolekülen die Diffusion zu gestatten.

Dialyse. Die soeben besprochene Eigenschaft der gelatinierten Lösungen ist für die Reindarstellung kolloidaler Lösungen von grösster Bedeutung, indem sie eine sehr bequeme Trennung der Kolloide und Kristalloide ermöglicht. Wenn man nämlich einen mit Pergamentpapier oder tierischer Membran unterbundenen und mit der zu reinigenden Lösung erfüllten Rahmen in reines Wasser taucht, so diffundieren nach hinreichend langer Zeit die in der Lösung befindlichen Kristalloide heraus, besonders wenn man von Zeit zu Zeit das den Rahmen bespülende Wasser erneuert, während die Kolloidsubstanzen zurückgehalten werden. Zur Darstellung kolloidaler Kieselsäure z. B. versetzt man eine Lösung von kieselsaurem Natron mit Salzsäure und füllt sie in den „Dialysator", wie Graham, der Erfinder dieser von ihm als „Dialyse" bezeichneten Methode, obigen einfachen Apparat benannte. Nach einigen Tagen ist das gebildete Chlornatrium und die überschüssige Salzsäure herausdiffundiert und eine ziemlich reine Lösung von Kieselsäure ist hinterblieben. Infolge osmotischer Wirkung des gelösten Kolloids bereichert sich die Lösung während des Prozesses an Wasser.

Von neuerer Literatur auf dem Gebiete der Kolloide sei hingewiesen auf Lottermoser, Anorg. Kolloide, Sammlung chem. techn. Vorträge Heft 6, A. Müller, Theorie der Kolloide, Leipzig 1903 bei Deuticke und besonders auf die Arbeiten von Bredig, Anorg. Fermente, Leipzig 1901.

XII. Kapitel.

Die absolute Grösse der Moleküle.

Obere Grenzen. Nachdem wir uns eingehend mit den Eigenschaften, dem Bewegungszustande, den wechselseitig ausgeübten Kräften u. s. w. der Moleküle beschäftigt haben, wollen wir in diesem Schlusskapitel die Frage nach ihren absoluten Dimensionen kurz erörtern. Die Annahme, dass die Materie nicht bis ins Unbegrenzte teilbar sei, bedingt ja mit Notwendigkeit, dass jene Dimensionen, wenn auch noch so klein, doch immerhin endliche sein müssen.

Viele Erfahrungen selbst des täglichen Lebens sprechen dafür, dass die Teilbarkeit der Materie eine sehr weitgehende ist. Minimalste Mengen von starken Riechstoffen vermögen grossen Räumen ihren Geruch zu erteilen, haben sie also gänzlich mit ihren Molekülen erfüllt; minimalste Mengen energischer Farbstoffe vermögen grosse Quanta Wasser deutlich zu färben; ein Teil Fluoreszeïn vermag in mehr als hundert Millionen Teilen Wasser gelöst, diesem deutliche Fluoreszenz zu verleihen. Faraday stellte Goldhäutchen her, deren Dicke höchstens 0,5 Millionstel mm betrug; etwa ebenso dünne Oelschichten vermochte Röntgen[1]) auf Wasser zu erzeugen.

Man hat wiederholt versucht, aus derartigen Bestimmungen eine

[1]) Wied. Ann. **41.** 321 (1890).

untere Grenze für die Grösse der Moleküle oder wenigstens für die Wirkungsweite der Molekularkräfte, d. h. für diejenigen Distanzen abzuleiten, innerhalb deren die gegenseitigen Anziehungen der Moleküle einen „merklichen Wert" anzunehmen beginnen. Die Definition dieser Wirkungsweite ist, wie man sieht, keine präzise, denn sie lässt die Frage offen, wo man die Grenze zwischen „merklich" und „unmerklich" ziehen kann, und dies wird nicht eher möglich sein, als bis man über das Gesetz, nach welchem jene Kräfte mit dem molekularen Abstand variieren, Sicheres ermittelt haben wird [1]). Immerhin kann aus den Kapillarkräften eine Schätzung jener Grösse schon versucht werden; van der Waals findet sie auf diesem Wege von der Grössenordnung 0,2 Millionstel mm.

Wenn es möglich wäre, hinreichend dünne Lamellen einer homogenen Flüssigkeit herzustellen, so müsste die sonst konstante Oberflächenspannung (S. 60) anfangen abzunehmen, sobald die Dicke der Lamelle kleiner als die Wirkungssphäre der Molekularkräfte wird, weil von diesem Punkte an die nach dem Innern der Flüssigkeit gerichtete Resultante jener Kräfte beginnen würde, sich zu verringern. Man hat wohl die Erscheinung des schwarzen Fleckens bei Seifenblasen nach dieser Richtung zu verwerten gesucht, allein abgesehen davon, dass ein so inhomogenes und chemisch so undefinierbares Material, wie eine „Seifenlösung" überhaupt bei derartigen Untersuchungen von vornherein zu verwerfen ist, hat Drude [2]) konstatiert, dass die Oberflächenspannung jener schwarzen Teile nicht merklich von der der übrigen verschieden ist; ihre Dicke bestimmte der gleiche Beobachter zu 17×10^{-6} mm, während Reinold und Rücker [3]) sie zu 12×10^{-6} mm gefunden hatten. Auch die interessanten Versuche von A. Oberbeck [4]), der die geringste Dicke bestimmte, mit der eine Platinplatte von einem zweiten Metall bekleidet werden muss, um die elektromotorische Wirksamkeit des letzteren anzunehmen, liefern kaum eine sichere Bestimmung der Wirkungssphäre der Molekularkräfte, weil die Beobachtungen sich ungezwungen durch Bildung einer Legierung (festen Lösung S. 171) auf der Oberfläche des Platins erklären lassen.

Eine äusserst interessante und sehr vielversprechende Methode, um sehr kleine Teilchen, deren Brechungskoeffizient nur hinreichend gegen den des Mediums, in dem sie sich befinden, verschieden sein muss, haben kürzlich Siedentopf und Zsigmondy [5]) beschrieben; bei intensiver seitlicher Beleuchtung gelingt es nämlich, ein Beugungsbild der (durch die Beleuchtung selbstleuchtend gemachten) Teilchen zu erhalten, auch wenn ihre Dimensionen klein gegen die Wellenlänge des

[1]) Vgl. darüber z. B. Bohl, Wied. Ann. **36.** 334 (1889); Galitzine, Zeitschr. physik. Chem. **4.** 417 (1889).
[2]) Wied. Ann. **48.** 158 (1891).
[3]) Phil. Trans. 1881, 447; 1883, 645.
[4]) Wied. Ann. **31.** 337 (1887).
[5]) Ann. d. Phys. [4] **10.** 1 (1903).

Lichtes sind. Die Methode erwies sich als anwendbar bis auf Teilchen von etwa 6.10^{-6} mm Durchmesser, wodurch sich die direkte Beobachtung den molekularen Dimensionen (s. w. u.) schon sehr genähert hat. Eine Anwendung ihrer Methode haben Verfasser auf Goldrubingläser gemacht; es gelang ihnen tatsächlich, eine kornartige Verteilung des Goldes in diesen Gläsern nachzuweisen. Wenn die einzelnen sichtbar gemachten Goldteilchen (Kolloidmoleküle?) auch sicherlich noch aus vielen einzelnen Goldatomen bestehen, so ist es doch von höchstem Interesse, dass bei Verfeinerung der Beobachtung ein scheinbares Kontinuum sich in diskrete Punkte auflöste.

In den folgenden Abschnitten habe ich die Methoden zusammengestellt, auf denen man, geleitet hauptsächlich von den bewährten Gesichtspunkten der kinetischen Molekulartheorie, zu einer Schätzung molekularer Dimensionen gelangt ist. Vorsicht zu üben bei Auswahl des auf diesem Gebiete zu Besprechenden schien doppelt notwendig; vielleicht ging bei keinem anderen naturwissenschaftlichen Problem die Phantasie so häufig mit der Kritik durch. Einen Weg, der mit der gleichen Genauigkeit, mit welcher die Messung z. B. der Wellenlänge des Lichtes möglich war, zur Bestimmung molekularer Dimensionen führte, besitzen wir noch nicht, doch dürften sie ziemlich annähernd bekannt sein [1]).

Der von den Molekülen eingenommene Raum. Nach unseren Anschauungen erfüllen die Moleküle den von dem Körper als Ganzes eingenommenen Raum nicht vollständig, sondern sie sind durch Zwischenräume voneinander getrennt; bereits wiederholt (S. 308 u. 313) haben wir Eigenschaften kennen gelernt, die als ein Maass des von den Molekülen tatsächlich erfüllten Volums anzusehen sind oder wenigstens mehr oder weniger damit in Beziehung stehen. Wir wollen nunmehr zusehen, inwieweit der absolute Wert jener Grösse festgestellt ist.

Eine erste Methode dieser Bestimmung ergibt sich aus der Theorie von van der Waals, wonach die Konstante b der Zustandsgleichung dem vierfachen Volum der Moleküle gleich ist; man kann ihren Wert entweder aus den Abweichungen der Gase von den Gesetzen des idealen Gaszustandes, oder aus der Beziehung, dass ihr dreifacher Betrag dem kritischen Volum gleich ist, oder schliesslich aus der Gleichung (S. 227)

$$b = \frac{1}{8}\,\frac{\vartheta_0}{273\,\pi_0}$$

berechnen; wenn wir darin den kritischen Druck π_0 in Atmosphären zählen, so ist unsere Volumeinheit der vom Gase unter Normalbedingungen der Temperatur und des Drucks eingenommene Raum, und

[1]) Eine Zusammenstellung früherer Versuche auf diesem Gebiet findet man bei v. Hemmelmayer, Bericht der Lesehalle der deutschen Studenten in Prag, 1892. Vgl. auch W. Thomson in Exners Rep. **21.** 182 (1885).

$$x = \frac{b}{4} = \frac{1}{32}\,\frac{\vartheta_0}{273\,\pi_0} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{I}$$

bedeutet dann den von den Molekülen tatsächlich erfüllten Bruchteil jenes Volums. Die drei angedeuteten Wege zur Bestimmung von b liefern wegen der oftmals erwähnten Ungenauigkeiten der Theorie nur annähernd übereinstimmende Zahlen, doch sind für die hier verfolgten Zwecke jene Abweichungen ausser Belang; für die letzte Berechnungsart sind die Daten am zahlreichsten vorhanden [1]). Auf Substanzen, die sich stark assoziieren (S. 274), ist natürlich Gleichung I nicht anwendbar.

Eine zweite Methode liefert die Clausius-Mossottische Theorie der Dielektrika (S. 316), wonach der Wert der Raumerfüllung

$$x = \frac{D-1}{D+2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{II}$$

beträgt, wenn D die Dielektrizitätskonstante bezeichnet.

Einige nach diesen beiden ganz unabhängigen Methoden ausgeführte Berechnungen enthält folgende, einer Arbeit von Lebedew [2]) entnommene Tabelle; die Dielektrizitätskonstante D ist nach der von der Theorie geforderten und durch das Experiment gut bestätigten Formel

$$\frac{D-1}{D+2}\cdot\frac{1}{d} = \text{konst.}$$

(d = Dichte) auf den Gaszustand bei 0° und 1 Atmosphäre Druck reduziert, wobei die Messungen von Boltzmann (1875), Klemencic (1885) und Lebedew (1891) die Grundlage bilden.

Substanz	x		$\frac{M}{22420\,x}$
	nach I	nach II	
Stickoxydul	0,00048	0,00038	3,7
Kohlensäure	0,00050	0,00033	4,0
Aethylen	0,00056	0,00054	2,4
Schwefelkohlenstoff . .	0,00082	0,00097	4,3
Benzol	0,00128	0,00123	2,7

Wenn auch die Beobachtungsfehler übersteigende Abweichungen zwischen beiden Zahlenreihen vorhanden sind, so ist es immerhin sehr bemerkenswert, dass die Grössenordnung so vortrefflich stimmt; es wird daher nicht zu gewagt erscheinen, jene Zahlen zu weiteren Schlüssen zu benutzen.

Dichte der Moleküle. Aus dem Wert von x lässt sich sofort das spezifische Gewicht w der Moleküle berechnen; in 22420 ccm eines

[1]) Kontinuität etc. S. 136.
[2]) Wied. Ann. **44.** 288 (1891).

Gases von 0° und 1 Atmosphäre Druck befindet sich ein Mol M; die Dichte der Moleküle beträgt also, bezogen auf Wasser von 4°

$$w = \frac{M}{22420\,x}.$$

In der dritten Kolumne der obigen Tabelle sind die Werte jener Grösse unter Zugrundelegung der van der Waalsschen Zahlen von x berechnet. Werte derselben Grössenordnung erhält man, wenn man w aus der Dielektrizitätskonstante berechnet

$$w = d\,\frac{D+2}{D-1}.$$

Die spezifische Refraktion (S. 309) gibt also gleichzeitig wenigstens ein annäherndes Maass des spezifischen Volums $\frac{1}{w}$ der Moleküle.

Grösse der Moleküle. Die Kombination der soeben erhaltenen Resultate mit der Formel von Clausius und Maxwell (S. 214)

$$L = \frac{\lambda^3}{\sqrt{2}\pi s^2} \text{ oder } \frac{1}{\lambda^3} = \frac{1}{\sqrt{2}L\pi s^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

führt uns einen wichtigen Schritt weiter. Die mittlere Weglänge L hat sich nach drei verschiedenartigen Methoden wenigstens mit annähernder Uebereinstimmung ergeben, so dass wir ihrer ungefähren Grösse wohl sicher sind; λ^3, der Würfel, der im Durchschnitt ein Molekül des Gases enthält, kann gleich dem reziproken Werte der in der Volumeinheit vorhandenen Anzahl Moleküle N gesetzt werden, so dass wir für die Summe Q der Querschnitte der Moleküle

$$Q = \frac{N\pi s^2}{4} = \frac{1}{4\sqrt{2}L} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

setzen können. Nehmen wir nunmehr an, dass die Moleküle kugelförmig seien, so wird das oben eingeführte Volumen der Moleküle

$$x = N\frac{s^3\pi}{6} = \frac{2}{3}sQ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und es erscheint, wenn wir Q mit (2) eliminieren, der Molekulardurchmesser

$$s = 6\sqrt{2}xL = 8{,}5\,xL$$

in lauter bestimmbaren Grössen ausgedrückt; so finden wir für Kohlensäure (S. 215)

$$s = 8{,}5 \times 0{,}000068 \times 0{,}00050 = 0{,}29 \text{ Millionstel mm}$$

und ähnliche Werte bei anderen Stoffen.

Zahl und Gewicht der Moleküle. Die Zahl der in einem Kubikmillimeter eines Gases bei 0° und unter Atmosphärendruck enthaltenen Moleküle finden wir nunmehr unmittelbar

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}L\pi s^2} = \frac{1}{72\sqrt{2}L^3x^2\pi} = \frac{1}{320L^3x^2}.$$

Diese Zahl muss nach Avogadros Gesetz für alle Gase gleich gross, d. h. es muss

$$L^3x^2 = \text{konst.}$$

sein. Benutzen wir wieder die aus der inneren Reibung abgeleiteten Weglängen (S. 215), so finden wir

	$L \times 10^6$	$x \times 10^5$	$L^3x^2 \times 10^{20}$
Stickoxydul	68	48	7,2
Kohlensäure	68	50	7,8
Aethylen	58	56	6,1
		Mittel	$7{,}0 \times 10^{20}$

Für die Anzahl der Moleküle N, die im Kubikmillimeter eines Gases bei 0° und Atmosphärendruck enthalten sind, folgt also

$$N = \frac{1}{320 \times 7{,}0}\,10^{20} = 4{,}5 \times 10^{16}.$$

Nun wiegt 1 cmm Wasserstoff 0,000090 mg, ein Atom somit

$$\frac{0{,}000090}{2N} = 1{,}00 \times 10^{-21}\ \text{mg}$$

und das Molekül eines Gases vom Molekulargewichte M

$$y = M \times 10^{-21}\ \text{mg}.$$

Diese Rechnungen hat zuerst van der Waals angestellt, nachdem schon früher Loschmidt (1865) eine Schätzung obiger Werte versucht hatte. Die Kolloidmoleküle, deren M über 10000 betragen kann, wiegen erst ca. 10^{-17} mg; lösen wir 1 mg Eiweiss in einem Liter Wasser, so befinden sich in jedem Kubikmillimeter immer noch 10^{11} Moleküle.

Elektrische Ladung eines Ions. 1 mg Wasserstoff enthält im Ionenzustand 9,65 absolute (elektromagnetische) Elektrizitätseinheiten (S. 368) gebunden, ein Atom also $9{,}65 \times 10^{-21}$. Diese Zahl ist allgemein die Grösse der elektrischen Ladung der einwertigen Ionen; die der n-wertigen beträgt natürlich das n-fache.

Bewegt sich ein einziges Ion mit der Geschwindigkeit 1 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, so repräsentiert dies einen galvanischen Strom von der Intensität

$9{,}6 \times 10^{-20}$ Ampère; mit Hilfe der neueren sehr empfindlichen Galvanometer kann man aber erst einen Strom von ca. 10^{-11} Ampère nachweisen, der also der Bewegung von ca. 100 Millionen Ionen mit obiger Geschwindigkeit entsprechen würde.

Bestimmung der absoluten Ladung eines Ions von J. J. Thomson. In den früheren Auflagen dieses Buches war die Erwartung ausgesprochen worden, dass sich vielleicht die Grösse der Ladung eines einzelnen Ions und somit auch die absolute Grösse der Moleküle direkt mittels elektrischer Messungen würden ermitteln lassen.

Diese Hoffnung hat sich inzwischen in vollkommenster Weise gelegentlich der im neunten Kapitel dieses Buches besprochenen Arbeiten von J. J. Thomson über die Luftionen erfüllt.

Wir sahen S. 399, dass ein Luftion als Keim der Nebelbildung zu dienen vermag, und zwar wirken bei hinreichend starker Unterkühlung sämtliche Luftionen in dieser Weise.

Nun lässt sich die Menge des kondensierten Wassers aus dem Grade der Unterkühlung berechnen; ferner kann man die Grösse eines einzelnen Tröpfchens aus der Geschwindigkeit finden, mit der es zu Boden sinkt, wodurch auch die Zahl der gebildeten Tröpfchen bekannt wird. Da die durch die Ionisierung (z. B. mittels Röntgenstrahlen) entstandene Ionenmenge ebenfalls bestimmt werden kann, so ergibt sich auch die in jedem einzelnen Tröpfchen enthaltene Elektrizitätsmenge, die mit der Ladung eines einzelnen Ions identisch ist.

Auf diesem Wege fand Thomson (l. c. S. 399) $11{,}3 \times 10^{-21}$ absolute (elektromagnetische) Elektrizitätseinheiten als Ladung des einzelnen Ions, während wir oben auf ganz anderem Wege $9{,}65 \times 10^{-21}$ berechnet haben, eine in der Tat glänzende Uebereinstimmung. Für die Zahl der Gasmoleküle im Kubikmillimeter eines Gases bei 0^0 und Atmosphärendruck folgt $N = 3{,}6 \times 10^{16}$, während wir oben $4{,}5 \times 10^{16}$ fanden.

In seiner elektromagnetischen Theorie der Strahlung findet Planck auf einem, vielleicht zur Zeit noch etwas hypothetischen Wege $N = 5{,}0 \cdot 10^{16}$, also ebenfalls in guter Uebereinstimmung mit obigen Zahlen (Ann. d. Phys. 4. 553, 1901).

Jedenfalls können wir die molekularen Dimensionen als mit einer sehr bemerkenswerten Sicherheit festgestellt ansehen, wodurch die atomistische Anschauung ihren zunächst hypothetischen Charakter zu verlieren beginnt.

Drittes Buch.

Die Umwandlungen der Materie (Verwandtschaftslehre I.).

I. Kapitel.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Ziel der Verwandtschaftslehre. Als das letzte Ziel der Verwandtschaftslehre muss die Aufgabe bezeichnet werden, die bei den stofflichen Umwandlungen wirkenden Ursachen auf physikalisch wohl erforschte zurückzuführen. Die Frage nach der Natur der Kräfte, welche bei der chemischen Vereinigung oder Umsetzung der Stoffe ins Spiel treten, wurde schon früher aufgeworfen, als es eine wissenschaftliche Chemie gab. Bereits die griechischen Philosophen sprachen von der Liebe und dem Hass der Atome als Ursache der stofflichen Veränderungen und, was die Erkenntnis über das Wesen der chemischen Kräfte anlangt — viel weiter sind wir auch heute nicht gekommen. An der anthropomorphen Anschauungsweise der Alten haben wir im Grunde nur den Namen gewechselt, wenn wir die Ursache der chemischen Veränderungen in der wechselnden Affinität der Atome suchen.

An Versuchen zwar, zu bestimmten Vorstellungen zu gelangen, hat es nie gefehlt; zwischen den plumpen Anschauungen eines Borelli und Lemery, welche die Fähigkeit der Atome, sich fest aneinander zu lagern, in ihrer hakenförmigen Struktur erblickten, und deren wir uns heute nur bildlich bedienen, wenn wir von der „Verkettung der Atome im Molekül" sprechen, und den wohl durchdachten Ausführungen eines Newton, Bergman, Berthollet, die in dem chemischen Prozess ein Attraktionsphänomen, dem Fallen eines Steines zur Erde vergleichbar, sahen, finden wir alle möglichen Abstufungen. Nur vorübergehend schien es, als ob die Identifizierung der chemischen Kräfte mit der Anziehung der verschiedenartigen Elektrizitäten einen tieferen Einblick in ihr Wesen gewährte; denn auch über die Autorität eines Berzelius hinweg emanzipierte sich die Chemie von dieser Hypothese, welche, anstatt zu erweiterter Erkenntnis zu führen, die unbefangene Auffassung der Tatsachen nur zu trüben geeignet war. Man sagt

nicht zu viel mit der Behauptung, dass keine Wechselwirkung der Körper untereinander von der Physik entdeckt ist, die nicht auch von einem spekulativen Kopfe zur Erklärung der chemischen Kräfte herangezogen worden sei.

Der Erfolg hat bis jetzt aber keineswegs dem aufgewendeten Scharfsinn entsprochen; es kann nicht offen genug bekannt werden, dass wir von dem Ziele, die chemischen Umsetzungen auf das Spiel physikalisch wohl definierter und untersuchter Kräfte zurückzuführen, heute noch weit entfernt sind.

Angesichts dieser unleugbaren Tatsache muss man sich denn doch fragen, ob denn dieses Problem ein glücklich gewähltes oder nicht etwa ein verfrüht aufgeworfenes darstellt. Und in der Tat scheint es, als ob das intensive Hinarbeiten auf dieses Ziel zur Zeit nicht gerade vielversprechend, als ob der Unterbau, von dem aus man die reife Frucht pflücken kann, noch nicht sicher und hoch genug aufgeführt sei. Nirgends mehr zeigt sich der Meister, als gerade in der weisen Beschränkung, die sich der Naturforscher bei der Wahl des zu erreichenden Zieles aufzuerlegen hat, und nirgends liegt die Gefahr näher, wertvolle Arbeitskraft beim Hinarbeiten auf ein Problem fast nutzlos zu vergeuden, welches heute unüberwindliche Schwierigkeiten bietet, die aber in kurzer Zeit vielleicht schon fast mühelos durch Ausnützung von auf scheinbar ganz anderen Gebieten errungenen Erfolgen überwunden werden können. Gerade die Geschichte der Chemie bietet hiefür ein schlagendes Beispiel; solange die Alchimisten aus wertlosen Metallen Gold zu machen suchten, blieben ihre Bemühungen des Erfolges bar; erst die Beschäftigung mit scheinbar unbedeutenden Fragen schuf die wissenschaftliche Chemie.

Das näher liegende Ziel besteht nun darin, dass man in abwartender Entsagung, was die Frage nach dem Wesen der treibenden Kräfte bei chemischen Umsetzungen anbetrifft, das Augenmerk auf ihre Wirkungsweise, insbesondere auf ihre Abhängigkeit von den äusseren Bedingungen, wie Massenverhältnis, Temperatur und Druck, richtet. Und hier sind glänzende und unzweifelhafte Erfolge erzielt worden. Aehnlich wurden auch die Gesetze, durch welche der von den Gasen ausgeübte Druck geregelt wird, früher gefunden als seine Zurückführung auf die Stösse der Gasmoleküle; denkbar wäre es ja gewesen, dass ein genialer Blick aus den Anschauungen der kinetischen Gastheorie die Gasgesetze vor ihrer Entdeckung wenigstens zum Teil vorausgesehen hätte; in Wirklichkeit aber haben viele mühevolle Forschungen den Weg ebnen müssen, welcher zu der kinetischen Auffassung des Gaszustandes führte. Von einer anschaulichen Vorstellung des Vorganges einer chemischen Vereinigung sind wir noch weit entfernt; aber wir sind im Besitze fundamentaler Gesetze, welche ihn regeln. Als minderwertig im Vergleich zum obigen Ziele wird man übrigens die Erforschung solcher Gesetze nicht ansehen dürfen; denn schliesslich wird ja auch der Standpunkt, von dem aus man z. B. die experimentelle Entdeckung der Gasgesetze als ihrer theoretischen

Begründung mindestens ebenbürtig betrachtet, berechtigte Vertretung finden. Wir können in mancher Hinsicht den gegenwärtigen Stand der Verwandtschaftslehre mit dem der theoretischen Astronomie vergleichen; letztere baut sich in von anderen Wissenschaften unerreichter Vollendung auf dem Newtonschen Gesetze auf, wonach sich zwei Massenpunkte dem Produkt ihrer Massen direkt und dem Quadrat ihrer Entfernung umgekehrt proportional anziehen, ein Gesetz, welches uns die Wirkungsweise der Attraktion beschreibt, nicht ihr Wesen erklärt, welches bis heute uns dunkel ist. Die Fragestellung, welche der folgenschweren Entdeckung dieses Gesetzes voranging, war nicht, warum, sondern wie fällt ein Stein zur Erde. Aehnlich wurde ein grosser Erfolg der chemischen Mechanik erzielt, als man sich nicht fragte, warum, sondern wie invertieren Säuren in wässeriger Lösung den Rohrzucker. Und wenn auch bei der Kompliziertheit der chemischen Erscheinungen, wo im scharfen Gegensatz zur Astronomie die individuelle Natur der Materie zum schärfsten Ausdruck gelangt, ein so einfaches und allgemein gültiges Gesetz wie das Newtonsche sich bis jetzt nicht hat ermitteln lassen, so ist die theoretische Chemie doch im sicheren Besitze einer Anzahl allgemeiner Naturgesetze, durch welche, ähnlich wie die theoretische Astronomie den Himmelskörpern ihre Bahnen anweist, eine formale Beschreibung des Verlaufes chemischer Vorgänge ermöglicht wird.

Die Begründung und Anwendung dieser Gesetze soll den zweiten Teil unserer Darstellung der theoretischen Chemie bilden.

Chemischer Gleichgewichtszustand. Wenn wir eine Anzahl reaktionsfähiger Stoffe zusammenbringen und so ein chemisches System, wie wir es nennen wollen, herstellen, so wird eine Reaktion vor sich gehen, die aber nach Ablauf einer genügend langen Zeit ihr Ende erreicht; wir sagen dann, unser System befinde sich im chemischen Gleichgewicht. Im allgemeinen ist nur für bestimmte Bedingungen des Druckes und der Temperatur der Gleichgewichtszustand ein bestimmter und eine Aenderung jener Grössen hat eine Aenderung des letzteren im Gefolge. Uebrigens bedarf es grosser Vorsicht, ehe man ein System als im Gleichgewichtszustande befindlich anspricht; denn die Beobachtung, dass auch nach längerer Zeit sich keine stoffliche Umwandlung nachweisen lässt, ist hiezu keineswegs immer ausreichend. So kann man ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, wie viele Versuche gezeigt haben, jahrelang im zugeschmolzenen Glasballon aufbewahren, ohne dass merkliche Wasserbildung eintritt; trotzdem sind die beiden Gase keineswegs im Gleichgewichte, sondern wir haben alle Gründe zu der Annahme, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion eben nur zu langsam vor sich geht, um in einem der Beobachtung zugänglichen Zeitraume nachgewiesen werden zu können, und dass der wirkliche Gleichgewichtszustand erst nach einer fast (aber nicht absolut) vollständigen Vereinigung der Gase zu Wasser eingetreten

ist, dass es aber zur Erreichung desselben bei gewöhnlicher Temperatur eines ungeheuer langen Zeitraums bedarf.

Umkehrbare Reaktion. Wir wollen im folgenden unter dem allgemeinen Symbol

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + .. = n_1' A_1' + n_2' A_2' + ..$$

den Ausdruck einer Reaktionsgleichung verstehen, welche aussagt, dass n_1 Moleküle des chemisch einheitlichen Stoffes A_1 und n_2 Moleküle des Stoffes A_2 u. s. w. zusammentreten, um n_1' Moleküle des Stoffes A_1' und n_2' Moleküle des Stoffes A_2' u. s. w. zu bilden. Es können die Stoffe A_1, A_2 ..., A_1', A_2' ... in beliebiger Anzahl und Menge zugegen sein und in beliebigem Aggregatzustande sich befinden; wir sagen, die Stoffe sind bei einem gewissen Mengenverhältnis bezüglich obiger Reaktion im chemischen Gleichgewicht, wenn sie bei diesem Mengenverhältnis beliebig lange nebeneinander lagern können, ohne dass ein Umsatz im Sinne obiger Reaktionsgleichung, weder in der einen Richtung noch in der entgegengesetzten, sich vollzieht.

Wir nennen nun eine nach obigem Schema verlaufende Reaktion umkehrbar (oder reziprok), wenn sie im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts vor sich geht, sobald wir von beliebigen Mengen der Stoffe A_1, A_2 u. s. w. ausgehen, mit beliebigem Ueberschuss einiger (nicht aller) Reaktionsprodukte A_1', A_2' ..., und wenn sie im entgegengesetzten Sinne vor sich geht, sobald wir von beliebigen Mengen der Stoffe A_1', A_2' u. s. w. ausgehen, mit beliebigem Ueberschuss der Reaktionsprodukte A_1, A_2 u. s. w., doch so, dass der schliesslich erreichte Gleichgewichtszustand in beiden Fällen derselbe ist, wenn wir von äquivalenten Mengen ausgehen.

Ein ausgezeichnetes Beispiel einer umkehrbaren Reaktion ist die Esterbildung, die nach der Gleichung

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} \rightleftarrows \underset{\text{Aethylacetat}}{C_2H_5\text{-}CH_3COO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

vor sich geht; ein Molekül Aethylalkohol und ein Molekül Essigsäure treten zusammen, um ein Molekül des Esters (Aethylacetat in diesem Falle) und ein Molekül Wasser zu bilden, oder umgekehrt. Wenn wir nämlich Alkohol und Essigsäure zusammenbringen, so geht eine Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts vor sich; mischen wir hingegen ein Molekül des Esters mit einem Molekül Wasser, so geht eine Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links vor sich; dieselbe verläuft aber in beiden Fällen nicht vollständig, d. h. bis zum Verbrauch der reagierenden Bestandteile, sondern sie macht vorher halt, indem sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, bei welchem alle vier reagierenden Bestandteile nebeneinander vorhanden sind. Gehen wir von äquivalenten Mengenverhältnissen aus, d. h. von Mengenverhältnissen, welche durch Umwandlung im Sinne der Reaktionsgleichung ineinander überführbar sind, so gelangen wir in beiden Fällen zum identischen Gleichgewichtszustande. Bringen wir also, um den ein-

fachsten Fall zu wählen, ein g-Molekül Alkohol (46 g) mit einem g-Molekül Essigsäure (60 g) oder ein g-Molekül Aethylacetat (88 g) mit einem g-Molekül Wasser (18 g) zusammen, so erhält in beiden Fällen, wie die Erfahrung lehrt, das Reaktionsgemisch die schliessliche Zusammensetzung

$$\frac{1}{3} \text{ Molekül Alkohol} + \frac{1}{3} \text{ Mol. Essigsäure} + \frac{2}{3} \text{ Mol. Ester} + \frac{2}{3} \text{ Mol. Wasser.}$$

Wir nennen ein chemisches System homogen, wenn dasselbe in allen seinen Punkten physikalisch und chemisch gleiche Beschaffenheit besitzt, und wir nennen es inhomogen, wenn dies nicht der Fall ist. Ein z. B. von einem Gasgemisch oder einer Lösung gebildetes System nennen wir homogen; sind aber ausserdem feste Körper zugegen, oder trennt sich die Flüssigkeit in verschiedene Schichten, so wird das System inhomogen.

Man war früher wohl häufig der Meinung, dass die „umkehrbaren Reaktionen" zu den Ausnahmen gehören, oder dass man zwei verschiedene Klassen von Reaktionen zu unterscheiden habe, die umkehrbaren und die nichtumkehrbaren; allein eine derartige scharfe Grenze existiert durchaus nicht, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass es sich bei geeigneter Versuchsanordnung immer wird erreichen lassen, dass eine Reaktion bald in der einen, bald in der entgegengesetzten Richtung vor sich geht, d. h. dass im Prinzip jede Reaktion umkehrbar ist. Wenn wir gleichwohl im folgenden unsere Betrachtungen ausdrücklich auf umkehrbare Reaktionen beziehen, so legen wir uns nur insofern eine Beschränkung auf, als wir voraussetzen, dass für die betreffende Reaktion die Bedingungen der Umkehrbarkeit bereits gefunden sind. Auch dann, wenn eine Reaktion vom praktischen Standpunkte aus vollständig verläuft, wie z. B. die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser, haben wir durchaus keinen Grund, einen wesentlichen Unterschied gegenüber der Esterbildung zu statuieren, die bei äquivalentem Mengenverhältnis von Säure und Alkohol nur bis zu $^2/_3$ des möglichen Umsatzes vor sich geht; der Unterschied ist eben nur ein quantitativer, indem Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalentem Verhältnis sich auch sicherlich nicht absolut vollständig vereinigen, sondern die Reaktion auch hier zweifellos früher halt macht, ehe die Grenze des möglichen Umsatzes erreicht ist, wenn auch die Mengen von beiden Gasen, die bei gewöhnlicher Temperatur im Gleichgewichte unverbunden bleiben, wegen ihrer Geringfügigkeit dem direkten chemischen Nachweis sich entziehen.

Wir werden das Gesetz der Massenwirkung nun zunächst für umkehrbare Reaktionen, die in einem homogenen System vor sich gehen, entwickeln; es wird dann später keine Schwierigkeit bieten, es für die inhomogenen Systeme zu erweitern. Nach dem Vorgange van't Hoffs führen wir in die Reaktionsgleichung, um anzudeuten, dass wir es mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun haben, an Stelle des Gleichheitszeichens zwei übereinander stehende, nach entgegengesetzter Richtung zeigende Pfeile ein ($\rightleftarrows$).

Das Gesetz der Massenwirkung wird uns nicht nur darüber unterrichten, wie der Gleichgewichtszustand in einem chemischen System sich mit dem Mengenverhältnis der reagierenden Komponenten ändert, sondern auch über die Geschwindigkeit, mit welcher derselbe erreicht wird; es ist das Grundgesetz sowohl für die chemische Statik, wie für die chemische Kinetik.

Hingegen sagt das Massenwirkungsgesetz über den Einfluss der Temperatur nichts aus; die hiefür geltenden Gesetze werden im vierten Buche (Umwandlungen der Energie) besprochen werden.

Kinetische Ableitung des Gesetzes der Massenwirkung. Wir wollen annehmen, dass in einem homogenen Systeme die Molekülgattungen A_1, $A_2 \ldots A_1'$, $A_2' \ldots$ zugegen sind, welche nach dem Schema, und zwar nur nach diesem,

$$A_1 + A_2 + \ldots \rightleftarrows A_1' + A_2' + \ldots$$

aufeinander einwirken können; verglichen mit der allgemeinen Reaktionsgleichung S. 425 haben wir hier also den einfacheren Fall, dass die Grössen n_1, $n_2 \ldots n_1'$, $n_2' \ldots$ alle gleich 1 sind, dass also von jedem Stoffe nur ein Molekül an der Reaktion sich beteiligt. Die reagierenden Stoffe mögen gasförmig sein oder ein flüssiges Gemisch bilden oder schliesslich in einem beliebigen Lösungsmittel gelöst sein; in jedem Fall können wir über den Verlauf der Reaktion folgende Betrachtung anstellen. Damit ein Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung in der Richtung von links nach rechts stattfinde, ist es offenbar notwendig, dass die Moleküle A_1, $A_2 \ldots$ sämtlich in einem Punkte zusammenstossen; andernfalls ist eine Reaktion unmöglich, weil eben Nebenreaktionen zunächst ausgeschlossen sein sollen. Ein derartiger Zusammenstoss braucht aber natürlich nicht notwendig zu der Umlagerung der Atome in den einzelnen Molekülen zu führen, welche obige Reaktion ausmacht; vielmehr muss ausserdem dieser Zusammenstoss ein derartig günstiger sein, dass die erforderliche Lockerung des Atomverbandes in den einzelnen Molekülen statthat, welche der Umlagerung vorausgehen muss. Unter einer grossen Anzahl derartiger Zusammenstösse wird also nur ein bestimmter, unter vergleichbaren äusseren Umständen gleicher Prozentsatz mit einem Umsatz im Sinne der Gleichung von links nach rechts verbunden sein; aber dieser Umsatz wird umso grösser werden, je zahlreicher die Zusammenstösse sind, und zwar muss zwischen beiden Grössen direkte Proportionalität stattfinden. Beachten wir nun, dass die Zahl der Zusammenstösse offenbar jeder der Konzentrationen der Körper A_1, $A_2 \ldots$, also insgesamt dem Produkte dieser Konzentrationen proportional sein muss, so ergibt sich die Geschwindigkeit v des Umsatzes im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts

$$v = k\, c_1\, c_2 \ldots;$$

c_1, $c_2 \ldots$ bedeuten darin die räumlichen Konzentrationen, d. h. die Anzahl von g-Molekeln, mit denen die Stoffe A_1, $A_2 \ldots$ im Liter ent-

halten sind, und k ist bei gegebener Temperatur eine Konstante, welche der Geschwindigkeitskoeffizient genannt werden möge.

Genau die gleiche Ueberlegung haben wir nun aber auch für die Moleküle A_1', A_2' ... anzustellen; auch hier wird der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links mit der Zahl der Zusammenstösse aller dieser Moleküle in einem Punkte zunehmen, und letztere wieder dem Produkte ihrer räumlichen Konzentrationen proportional sein. Bezeichnen wir mit k' den entsprechenden Proportionalitätsfaktor, so ergibt sich die Geschwindigkeit v', mit welcher der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links erfolgt,

$$v' = k' c_1' c_2' \ldots,$$

wenn c_1', c_2' ... wieder die Anzahl g-Moleküle bedeuten, mit welcher jeder der Stoffe A_1', A_2' ... im Liter vorhanden ist.

Diese räumlichen Konzentrationen bezeichnet man häufig auch als die aktiven Massen der reagierenden Komponenten. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts — oder umgekehrt — ist also proportional dem Produkte der aktiven Massen der links — oder rechts — stehenden Komponenten.

Weder v noch v' können wir einzeln beobachten; vielmehr liefert uns die messende Verfolgung eines Reaktionsverlaufes stets die Differenz dieser beiden Grössen. Denn die wirklich beobachtbare totale Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich aus der Differenz obiger beiden partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten zusammen, weil eben der in jedem Zeitmoment wirklich beobachtete Umsatz gleich dem Umsatze in dem einen Sinne vermindert um den Umsatz im entgegengesetzten Sinne während dieses Zeitmomentes ist.

Dementsprechend haben wir, wenn Gleichgewichtszustand eingetreten ist, nicht etwa anzunehmen, dass überhaupt kein Umsatz mehr stattfindet; vielmehr wird hier nur der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts kompensiert durch den Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links und demgemäss wird der zu beobachtende totale Umsatz gleich Null, d. h. das System befindet sich im Gleichgewicht. Es ergibt sich also hiefür die Beziehung

$$v - v' = o$$

und demgemäss

$$k c_1 c_2 \ldots = k' c_1' c_2' \ldots,$$

das Grundgesetz der chemischen Statik.

Die Anschauung, dass im Gleichgewichtszustande nicht absolute Indifferenz zwischen den reagierenden Stoffen besteht, sondern dass vielmehr streng genommen die reagierenden Bestandteile unverändert weiter ihrer gegenseitigen Einwirkung unterliegen, und dass hier nur der gegenseitige Umsatz sich gerade aufhebt, ist von fundamentaler Bedeutung für die Auffassung der stofflichen Veränderungen überhaupt.

Man drückt dies gewöhnlich so aus, dass das Gleichgewicht in diesem und in analogen Fällen kein statisches, sondern ein dynamisches sei. Diese Anschauungsweise hat sich als eine unmittelbare Folge der kinetisch-molekularen Betrachtungsweise ergeben und ist insbesondere beim Ausbau der kinetischen Gastheorie häufig mit Erfolg durchgeführt worden. So hat man das Gleichgewicht zwischen Wasser und Wasserdampf nach Clausius nicht etwa so aufzufassen, als ob hier weder flüssiges Wasser verdampfe noch gasförmiges sich kondensiere; vielmehr finden beide Vorgänge auch im Gleichgewicht, d. h. bei Berührung von gesättigtem Wasserdampf mit Wasser, ununterbrochen statt; nur treten durch ein bestimmtes Oberflächenstück des flüssigen Wassers in einem beliebigen Zeitmoment ebenso viele Wassermoleküle in der einen wie in der entgegengesetzten Richtung hindurch (vgl. auch S. 222). Für den chemischen Umsatz ist diese Anschauung zuerst von Williamson (1851) angedeutet und später von Guldberg und Waage, Pfaundler u. a. näher ausgeführt worden.

Für den Reaktionsverlauf, d. h. für die Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Umsatz in jedem Augenblick dem Gleichgewichtszustande zustrebt, gilt nach den mitgeteilten Betrachtungen die Gleichung

$$V = v - v' = k c_1 c_2 \ldots - k' c_1' c_2' \ldots,$$

welche das Grundgesetz der chemischen Kinetik bildet.

Natürlich stellt die Gleichgewichtsformel nur einen speziellen Fall der soeben abgeleiteten dar, zu der man gelangt, wenn man die totale Geschwindigkeit gleich Null setzt; wie man ja auch in der analytischen Mechanik aus den allgemeinen Bewegungsgleichungen sofort durch Spezialisierung zu den Gleichgewichtsbedingungen gelangt.

Es bietet keine Schwierigkeit, obige Gleichungen für den Fall zu verallgemeinern, dass die Reaktion nach dem Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

vor sich geht, wo n_1, $n_2 \ldots n_1'$, $n_2' \ldots$ die Anzahl der Moleküle bedeuten, mit der sich jeder Stoff an der Reaktion beteiligt, also notwendig ganze und meistens nicht grosse Zahlen sind (meistens eins oder zwei, selten drei oder grösser). Auch hier haben wir v sowohl als v' der Anzahl der Zusammenstösse aller zur Reaktion notwendigen Molekülgattungen proportional zu setzen, müssen aber beachten, dass jetzt n_1 Moleküle A_1, n_2 Moleküle A_2 u. s. w. gleichzeitig zusammentreffen müssen, damit die Reaktion im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts sich abspielen kann, und ebenso müssen natürlich n_1' Moleküle A_1', n_2' Moleküle A_2' u. s. w. in einem Punkte zusammentreffen, damit die entgegengesetzte Reaktion möglich sei.

Betrachten wir während einer gewissen Zeit die Bahn eines einzigen, beliebig herausgegriffenen Moleküls, so wird die Zahl seiner Zusammenstösse mit anderen gleichartigen Molekülen der Konzentration c der betreffenden Molekülgattung proportional sein, der das

Molekül angehört; die Zahl der Zusammenstösse zwischen zwei gleichartigen Molekülen der betrachteten Gattung während der gleichen Zeit überhaupt ist nun aber das c-fache, d. h. die Zahl der Zusammenstösse zwischen zwei gleichartigen Molekülen ist dem Quadrat der Konzentration c proportional, und allgemein ergibt sich, dass die Zahl von Zusammenstössen n gleichartiger Moleküle einer Gattung c^n proportional zu setzen ist.

Die Zahl der Zusammenstösse von n_1 Molekülen A_1, n_2 Molekülen A_2 ist demgemäss $c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots$ proportional und für die damit proportionale Reaktionsgeschwindigkeit v ergibt sich also

$$v = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots$$

und entsprechend für die entgegengesetzte Reaktionsgeschwindigkeit

$$v' = k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots;$$

die totale Reaktionsgeschwindigkeit ist wiederum durch die Differenz der partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten

$$V = v - v' = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots$$

gegeben, eine Formel, welche den allgemeinsten Ausdruck des Gesetzes der chemischen Massenwirkung für den Fall homogener Systeme darstellt. Setzt man V gleich Null, so erhält man natürlich wieder die für den Gleichgewichtszustand gültige Formel:

$$\frac{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \ldots} = \frac{k}{k'} = \text{konst.}$$

Man findet häufig in der Literatur den Fehler, dass in obiger Formel für einen Stoff, der mit n Molekülen reagiert, c anstatt c^n eingesetzt wird. Dies Versehen ist umsoweniger zu rechtfertigen, als bei Guldberg und Waage selber sich bereits die richtige Auffassung über diesen Punkt vorfindet; allein da trotzdem selbst gegenwärtig noch hierüber vielfach Unklarheit herrscht, erscheint ein besonderer Hinweis am Platze, dass sowohl unzählige Erfahrungstatsachen sowie auch die eben besprochene kinetische und die thermodynamische Beweisführung, die im letzten Buch mitgeteilt werden soll, einem Zweifel hierüber keinen Raum geben.

Es sei übrigens betont, dass die obige kinetische Ableitung[1]) des Gesetzes der chemischen Massenwirkung kaum den Rang eines vollgültigen Beweises beansprucht, sondern nur als ein Mittel zur Plausibelmachung dieses Gesetzes betrachtet werden darf; einen strengeren, theoretischen Beweis wird uns im letzten Buche die Thermodynamik erbringen, und seinen eigentlichen Beweis wird es an einer Fülle von Tatsachen finden, die teils ohne jenes unverständlich bleiben würden, teils an der Hand des allgemeinen Gesetzes erst entdeckt worden sind. Die neuere Entwicklung der theoretischen Chemie führt immer überzeugender zu der Erkenntnis, dass wir in der Formulierung der chemischen Massenwirkung den Ausdruck eines der bedeutungsvollsten Natur-

[1]) Eine strengere findet man bei Boltzmann, Wied. Ann. **22.** 68 (1884).

gesetze zu erblicken haben, welches dazu berufen ist, das Fundament für den weiteren Ausbau der Verwandtschaftslehre zu liefern.

Zur Geschichte des Gesetzes der Massenwirkung. Als die erste wichtige Theorie, welche sich die Beschreibung der Wirkungsweise der chemischen Kräfte zur Aufgabe machte, muss die von dem schwedischen Chemiker Bergman im Jahre 1775 entwickelte angesehen werden, deren leitendes Prinzip sich in folgenden Satz einkleiden lässt:

Die Grösse der chemischen Affinität kann man durch eine bestimmte Zahl ausdrücken; wenn die Affinität des Stoffes A zu dem Stoffe B grösser ist als zu dem Stoffe C, so wird letzterer von B vollständig aus seiner Verbindung mit A verdrängt werden im Sinne der Gleichung:

$$AC + B = AB + C.$$

Diese Theorie lässt also den Einfluss des Mengenverhältnisses der reagierenden Stoffe gänzlich ausser acht, und sie musste verlassen werden, sobald ein solcher nachgewiesen war.

Einen Versuch, diesen Faktor zu berücksichtigen, machte Berthollet (1801), welcher den Begriff des chemischen Gleichgewichts in die Wissenschaft eingeführt hat; die Anschauungen des französischen Chemikers lassen sich in folgenden Satz zusammenfassen:

Die verschiedenen Stoffe besitzen verschiedene Affinität zueinander, welche jedoch nur bei unmittelbarer Berührung zur Geltung kommt; ausser von der chemischen Affinität aber hängt der Gleichgewichtszustand noch wesentlich von dem Mengenverhältnis der reagierenden Stoffe ab.

Der richtige Kern der Ideen Berthollets ist auch heute noch das leitende Grundprinzip der Verwandtschaftslehre; insbesondere gilt dies von der Auffassung vieler Reaktionen, welche im Sinne Bergmans vollständig, d. h. bis zum Verbrauche der reagierenden Komponenten verlaufen, dies aber nur aus dem Grunde, weil von den Reaktionsprodukten eins oder mehrere aus dem Reaktionsgemisch auskristallisieren oder verdampfen und so die entgegengesetzte Reaktion unmöglich wird.

An Berthollets Ideen anknüpfend gelang es zwei norwegischen Forschern, Guldberg und Waage, den Einfluss der reagierenden Massen in ein einfaches Gesetz, das oben dargelegte Gesetz der chemischen Massenwirkung zu kleiden. Die Resultate ihrer theoretischen und experimentellen Untersuchungen sind in der 1867 zu Christiania erschienenen Schrift [1]) „Études sur les affinités chimiques" niedergelegt, seit deren Erscheinen eine neue Epoche der theoretischen Chemie datiert.

---

[1]) Im Auszuge mitgeteilt Journ. prakt. Chem. [2] **19.** 69 (1879). Uebersetzt und mit Erläuterungen versehen neuerdings von Abegg, Ostwalds Klassiker Nr. 104.

Uebrigens sind schon vorher von Wilhelmy (1850) und Harcourt und Esson (1856) Formeln zur Beschreibung des Verlaufes gewisser chemischer Vorgänge aufgestellt worden, welche bereits als Anwendungen des Gesetzes der Massenwirkung aufzufassen sind. Das Verdienst von Guldberg und Waage, letzteres in seiner vollen Bedeutung erkannt und nach allen Seiten hin konsequent durchgeführt zu haben, bleibt hiedurch natürlich ungeschmälert.

Die Abhandlung der beiden skandinavischen Forscher blieb vielfach unbekannt; so kam es, dass Jellet (1873), van't Hoff (1877) u. a. unabhängig zum gleichen Gesetze gelangen konnten.

Die thermodynamische Begründung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung verdanken wir in erster Linie Horstmann, Gibbs und van't Hoff; im vierten Buche werden wir darauf des näheren zu sprechen kommen.

II. Kapitel.

Chemische Statik. Homogene Systeme.

Gleichgewicht zwischen Gasen. Entsprechend den verschiedenen Aggregatzuständen der Stoffe kann das betrachtete, in allen seinen Teilen physikalisch wie chemisch homogene und im Gleichgewichtszustande befindliche System gasförmig, flüssig oder fest sein. Gemäss dem alten Grundsatze „corpora non agunt nisi fluida" wäre die letzte Gattung homogener Systeme eigentlich von der Betrachtung von vornherein auszuschliessen; allein eine, wenn auch spärliche Erfahrung hat diesen Grundsatz zwar nicht gerade zu Schanden werden lassen, aber doch seine durchgehende Gültigkeit widerlegt, so dass der Vollständigkeit halber auch dem Gleichgewicht, welches sich in einem im festen Aggregatzustande befindlichen homogenen Gemische herstellt, eine allerdings sehr kurze Besprechung gewidmet werden muss.

Für die gasförmigen Systeme hat der Begriff der „aktiven Masse" eine sehr einfache und anschauliche Bedeutung. Wir verstanden unter der aktiven Masse eines Stoffes (einer Molekülgattung) die Anzahl Mole, mit welcher derselbe im Liter vorhanden ist; nun entspricht aber der Partialdruck, unter welchem ein Gas in einem Gasgemische steht, einfach dieser Grösse, weil eben nach Avogadros Gesetz der Druck eines Gases nur von der Molekülzahl abhängt, mit welcher es in der Volumeinheit enthalten ist. Wir können also in die Gleichung S. 430 einfach an die Stelle der Konzentrationen die damit proportionalen Partialdrucke der verschiedenen Molekülgattungen einsetzen, welche sich an der Reaktion beteiligen. Es wird so, wenn in einem gasförmigen System eine Reaktion im Sinne der Gleichung

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

sich abspielt, und wenn die Partialdrucke der Molekülgattungen A_1, A_2 ... p_1, p_2 ..., diejenigen der Molekülgattungen A_1', A_2' ...

p_1', p_2' ... betragen, für den Gleichgewichtszustand folgende Beziehung erhalten:

$$\frac{p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \ldots}{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \ldots} = \frac{k}{k'} = K.$$

In dieser Formel kommt nur das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskoeffizienten vor; wir wollen diese Grösse den „Gleichgewichtskoeffizienten" nennen und mit K bezeichnen.

Bildung des Jodwasserstoffs. Es sei obige Formel zunächst auf die Bildung des Jodwasserstoffs aus Joddampf und Wasserstoff angewendet, welche im Sinne der Gleichung

$$H_2 + J_2 = 2HJ$$

erfolgt. Diese Reaktion ist zuerst von Hautefeuille[1]), später von Lemoine[2]) sehr eingehend untersucht worden. Letzterer liess in zugeschmolzenen Glasballons gewogene Jodmengen auf ein gemessenes Volum Wasserstoff einwirken; nachdem der Gleichgewichtszustand sich hergestellt hatte, wurde der Balloninhalt in ein Eudiometer übergeführt und der zurückgebliebene Wasserstoff gemessen, während der gebildete Jodwasserstoff von der Sperrflüssigkeit (Wasser) absorbiert wurde. Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur so ausserordentlich langsam und träge vor sich, dass die beiden Stoffe absolut indifferent gegeneinander zu sein scheinen und demgemäss voneinander getrennt werden können (z. B. durch Absorption, wie bei Lemoines Versuchen), ohne dass während der Trennung eine merkliche Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zu besorgen ist. Mit der Temperatur wächst aber — eine ganz allgemeine Erscheinung — die Geschwindigkeit der Einwirkung ganz enorm; bei 265° (Oelbad) zählte die Zeit, die bis zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes erforderlich war, nach Monaten, bei 350° (siedendes Quecksilber) nach Tagen, bei 440° (siedender Schwefel) nach Stunden. Mit zunehmendem Drucke stieg die Geschwindigkeit der Einwirkung ebenfalls, was übrigens mit den kinetischen Betrachtungen im besten Einklange ist. Besondere Versuche bewiesen, dass der schliesslich erreichte Gleichgewichtszustand derselbe ist, ob man von einem Gemisch von Wasserstoff und Joddampf oder aber der entsprechenden Menge von Jodwasserstoff mit Ueberschuss eines der Reaktionsprodukte ausgeht, den Endzustand also durch einen Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts oder in umgekehrter Richtung sich herstellen lässt.

Bezeichnen wir den Partialdruck des Jodwasserstoffs mit p, denjenigen des Jods und des Wasserstoffs mit p_1 und p_2, so wird im Gleichgewichtszustande

$$\frac{p_1 p_2}{p^2} = K.$$

---

[1]) Compt. rend. **64.** 618 (1867).
[2]) Ann. chim. phys. [5] **12.** 145 (1877).

Der Gesamtdruck des Gasgemisches ist nach dem Daltonschen Gesetz dann natürlich

$$P = p + p_1 + p_2.$$

Untersuchen wir zunächst, wie sich der Gleichgewichtszustand mit dem äusseren Drucke ändert; komprimieren wir das Reaktionsgemisch bis auf den n-ten Teil, so steigen auch die einzelnen Partialdrucke auf das n-fache ihres Wertes; nun ist aber

$$\frac{np_1 np_2}{n^2 p^2} = \frac{p_1 p_2}{p^2} = K,$$

d. h. die neuen Druckwerte genügen der Gleichgewichtsformel, und es findet dementsprechend keine Aenderung des Mengenverhältnisses infolge von Druckänderungen statt; der Gleichgewichtszustand ist unabhängig vom äusseren Druck. Dies Resultat wird offenbar allgemein dann sich ergeben, wenn durch die Reaktion keine Aenderung in der Molekülzahl bedingt ist.

Lemoine fand nun für die unten verzeichneten Werte des Gesamtdruckes P folgende Zersetzungskoeffizienten x (Menge des freien dividiert durch die Menge des insgesamt vorhandenen Wasserstoffs); bei allen diesen Versuchen war der Glasballon anfänglich mit Jodwasserstoff beschickt worden.

P	x	
4,5 Atm.	0,24	
2,3 „	0,225	
1,0 „	0,27	$t = 440°$
0,5 „	0,25	
0,2 „	0,29	

Ein Einfluss des Druckes auf den Zersetzungsgrad des Jodwasserstoffs ist in obigen Zahlen der Theorie entsprechend nicht erkennbar, doch weisen die Werte unregelmässige starke Schwankungen auf. Ebenso lässt die Berechnung der übrigen Versuche Lemoines (vgl. darüber erste Auflage dieses Buches S. 350) keinen Zweifel, dass eine störende Fehlerquelle die Sicherheit dieser Resultate beeinträchtigt hat.

In der Tat konstatierte neuerdings M. Bodenstein[1]), welcher die Untersuchung Lemoines wieder aufgenommen hat, dass von der Glaswand merkliche Mengen Jodwasserstoff aufgenommen werden, dass also am Gleichgewichtszustande weniger von diesem Gase teilnimmt, als man aus der Menge in Freiheit befindlichen Wasserstoffs bei der Versuchsanordnung Lemoines berechnet; indem Bodenstein nach Herstellung des chemischen Gleichgewichts ausser dem Volum des freien Wasserstoffs noch die vorhandenen Mengen freien Jods und freien Jodwasserstoffs einzeln titrimetrisch bestimmte, konnte er sowohl

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22. 1 (1897).

die Unabhängigkeit der Zersetzung des Jodwasserstoffs vom Druck exakt nachweisen, wie überhaupt zu einer scharfen Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung auf diese Reaktion gelangen.

Bezeichnen wir nämlich, wie oben, mit x den Zersetzungsgrad reinen Jodwasserstoffs, so wird

$$p = P(1-x),\ p_1 = p_2 = \frac{P}{2}x$$

und somit

$$\frac{x^2}{4(1-x)^2} = \frac{p_1 p_2}{p^2} = K.$$

Lassen wir in einem bestimmten Volum a Mole Jod und b Mole Wasserstoff reagieren und sei 2γ die Anzahl Mole Jodwasserstoff, die sich bilden, so verbleiben $a-\gamma$ Mole freien Jods und $b-\gamma$ Mole freien Wasserstoffs, und es ergibt sich

$$p = P\frac{2\gamma}{a+b},\ p_1 = P\frac{a-\gamma}{a+b},\ p_2 = P\frac{b-\gamma}{a+b}$$

und demgemäss

$$\frac{(a-\gamma)(b-\gamma)}{4\gamma^2} = K$$

und nach γ aufgelöst[1])

$$\gamma = \frac{a+b}{2(1-4K)} - \sqrt{\frac{(a+b)^2}{4(1-4K)^2} - \frac{ab}{1-4K}}.$$

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch; darin bedeuten a und b die Anzahl Kubikzentimeter gasförmigen Jods und Wasserstoffs, reduziert auf 0° und 760 mm Druck, die in den benutzten Glasballons von ca. 13 ccm Inhalt zur Reaktion gelangten, γ die in gleichem Maasse ausgedrückte gebildete Jodwasserstoffmenge. Direkt bestimmt wurden, wie oben erwähnt, $a-\gamma$, $b-\gamma$ und γ.

Erhitzung in Schwefeldampf; $x = 0{,}2198$, $K = 0{,}01984$.

a	b	2γ ber.	2γ gef.	Differenz
2,94	8,10	5,64	5,66	+ 0,02
5,30	7,94	9,49	9,52	+ 0,03
9,27	8,07	13,47	13,34	— 0,13
14,44	8,12	14,93	14,82	— 0,09
27,53	8,02	15,54	15,40	— 0,14
33,10	7,89	15,40	15,12	— 0,28

[1]) Ob bei der Auflösung der quadratischen Gleichung die Wurzel mit positivem oder negativem Vorzeichen zu nehmen ist, kann in solchen Fällen nie zweifelhaft sein; nur die eine Lösung liefert ein physikalisch mögliches Resultat. Im obigen Falle z. B. würde das positive Vorzeichen für γ grössere Werte als a bezw. b ergeben, was natürlich ein Nonsens ist.

Erhitzung in Quecksilberdampf; $x = 0{,}1946$, $K = 0{,}01494$.

a	b	2γ ber.	2γ gef.	Differenz
2,59	6,63	4,98	5,02	+ 0,04
5,71	6,22	9,55	9,60	+ 0,05
10,40	6,41	11,88	11,68	— 0,20
26,22	6,41	12,54	12,34	— 0,20
23,81	6,21	12,17	11,98	— 0,19
22,29	6,51	12,71	12,68	— 0,03

Die obigen Tabellen enthalten wohl die exakteste bisher ausgeführte Prüfung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung für homogene gasförmige Systeme.

Dissoziationserscheinungen bei Gasen. Eine Klasse von Reaktionen, die wegen ihrer Einfachheit und der Häufigkeit ihres Vorkommens ganz besondere Berücksichtigung verdienen, sind die sogenannten Dissoziationserscheinungen. Dieselben sind dadurch charakterisiert, dass in der allgemeinen Reaktionsgleichung die auf der einen Seite stehenden Stoffe sich auf ein einziges Molekül reduzieren, also nach dem Schema

$$A = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

verlaufen; A ist die im Dissoziationszustande befindliche Molekülgattung, A_1', A_2' ... sind die Dissoziationsprodukte. Bedeutet p den Partialdruck jener, p_1', p_2' ... diejenigen der letzteren, so gilt nach dem Früheren für den Gleichgewichtszustand die Beziehung:

$$\frac{p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \ldots}{p} = K,$$

worin man K als Dissoziationskonstante bezeichnet.

Mit zunehmender Dissoziation wächst die Molekülzahl des Systems; da man in der Bestimmung der Dampfdichte ein bequemes und genaues Mittel besitzt, um jene kennen zu lernen, so bietet die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes hier keine Schwierigkeit. Betrachten wir der Einfachheit willen ein Gas, welches in zwei neue Moleküle sich dissoziiert, die einander gleich, wie bei der Dissoziation des Stickstoffdioxyds

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO_2 + NO_2$$

oder verschieden sein können, wie bei der Dissoziation des Phosphorpentachlorids in Chlor und Trichlorid

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

der Fall ist. Es sei δ die Dampfdichte des unzersetzten Gases, wie sie sich aus seinem Molekulargewichte berechnet; bei vollständiger Dissoziation würde die Molekülzahl verdoppelt werden, die Dampfdichte also $\frac{\delta}{2}$ betragen. Dann ist nach S. 347

$$1 + \alpha = \frac{\delta}{\Delta}; \quad \alpha = \frac{\delta - \Delta}{\Delta}.$$

Der Gesamtdruck P des Systems, bei welchem Δ gemessen ist, setzt sich zusammen aus dem Drucke der unzersetzten Moleküle und demjenigen der Dissoziationsprodukte; bezeichnen wir jenen mit p, diesen mit p', so ist nach Daltons Gesetz

$$P = p + p'.$$

Da nun die Anzahl der unzersetzten Moleküle zur Anzahl der dissoziierten sich wie $1 - \alpha$ zu 2α verhält, so ist

$$p = P\frac{1-\alpha}{1+\alpha} = P\left[2\frac{\Delta}{\delta} - 1\right]$$

$$p' = P\frac{2\alpha}{1+\alpha} = 2P\left[1 - \frac{\Delta}{\delta}\right].$$

Das Gesetz der Massenwirkung liefert nun die Beziehung

$$p'^2 = Kp,$$

worin K die Dissoziationskonstante bedeutet, oder nach Einsetzung der soeben für die Partialdrucke erhaltenen Ausdrücke ergibt sich für die Gleichung der Dissoziationsisotherme

$$\frac{4[\delta - \Delta]^2 P}{[2\Delta - \delta]\delta} = K, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

woraus sich

$$\Delta = \delta + \frac{K'}{P} - \frac{K'}{P}\sqrt{1 + \frac{\delta P}{K'}} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

berechnet, wenn wir

$$K' = \frac{K\delta}{4}$$

setzen. Die Dampfdichte eines im Dissoziationszustande befindlichen Gases ändert sich also (bei konstanter Temperatur) mit dem Drucke; bei sehr kleinem Drucke konvergiert sie gegen die untere, bei sehr grossem gegen die obere Grenze der Dampfdichte.

Dissoziation des Stickstoffdioxyds. Die Dampfdichte des Stickstoffdioxyds ist von E. und L. Natanson[1]) gemessen und nach obiger Formel berechnet worden. Wenn auch kleine Abweichungen zwischen der theoretisch geforderten und experimentell gefundenen Dampfdichte nicht fehlen, so sind im grossen und ganzen die Versuchsresultate doch als eine gute Bestätigung der Theorie anzusehen, wie z. B. folgende Tabelle zeigt ($\delta = 3{,}18$):

---

[1]) Wied. Ann. **24.** 454 (1885) und **27.** 606 (1886).

$t = 49{,}7^0$

P	K'	Δ beob.	Δ ber.	α
0 mm	—	—	1,590	1,000
26,80 „	106	1,663	1,670	0,930
93,75 „	112	1,788	1,783	0,789
182,69 „	124	1,894	1,906	0,690
261,37 „	130	1,963	1,984	0,630
497,75 „	121	2,144	2,148	0,493

Bei einer Temperatur von 49,7° und einem Drucke von 497,75 mm sind also unter 1000 N_2O_4-Molekülen 493, d. h. rund die Hälfte dissoziiert. Mit zunehmender Temperatur wird bei gleichem Drucke der dissoziierte Bruchteil grösser, eine bei der gasförmigen Dissoziation fast ausschliesslich beobachtete Erscheinung; es wächst also der Dissoziationskoeffizient K mit der Temperatur.

Die in der zweiten Kolumne obiger Tabelle verzeichnete Grösse K' ist aus der oben abgeleiteten Gleichung (1)

$$K' = \frac{K\delta}{4} = \frac{(\delta - \Delta)^2 P}{2\Delta - \delta}$$

berechnet und sollte nach der Theorie konstant sein; wir sehen, dass sie grossen, aber unregelmässigen Schwankungen unterworfen ist, die sich, zumal wenn Δ von δ oder $\frac{\delta}{2}$ nur wenig verschieden ist, schon aus kleinen Beobachtungsfehlern erklären. Berechnen wir aus dem Mittelwert

$$K' = 119$$

umgekehrt Δ aus Gleichung (2) vorigen Abschnitts, wie in der vorletzten Kolumne geschehen, so zeigt die innerhalb der Beobachtungsfehler liegende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den gefundenen Werten der Dampfdichte, dass die Forderungen der Theorie hinreichend erfüllt sind.

Wie schon S. 348 erwähnt, färbt sich Stickstoffdioxyd mit zunehmender Dissoziation, indem die NO_2-Moleküle rotbraun, die N_2O_4-Moleküle fast farblos sind; bei ca. 500° entfärbt sich das Gas wieder, und zwar infolge eines Zerfalls in Stickoxyd und Sauerstoff

$$2NO_2 = 2NO + O_2;$$

von Richardson[1]) sind nach Dumas' Methode u. a. folgende Dampfdichten gemessen worden:

[1]) Journ. chem. Soc. **51.** 397 (1887).

Temp.	Druck	Δ	γ
130°	718,5	1,600	—
184	754,6	1,551	0,050
279	737,2	1,493	0,130
494	742,5	1,240	0,565
620	760,0	1,060	1,000

Bei 620° ist der Zerfall unter gewöhnlichem Druck bereits vollständig; der Bruchteil α der zerfallenen Moleküle berechnet sich hier aus der Gleichung

$$\alpha = 2\,\frac{1{,}590 - \Delta}{\Delta}.$$

Dissoziation des Chlorwasserstoffmethyläthers. Von Friedel[1]) ist die Dissoziation des Chlorwasserstoffmethyläthers (einer sogenannten „Molekularverbindung") untersucht worden. Mischt man Salzsäuregas mit dem Dampfe des Methyläthers, so findet eine Kontraktion statt, welche, wie Friedel gezeigt hat, auf die Bildung obiger Verbindung zurückzuführen ist:

$$HCl + (CH_3)_2O = (CH_3)_2O\,.\,HCl.$$

Als je 100 Volumina von beiden Gasen gemischt wurden, betrug bei den Drucken P die Kontraktion x Volumina:

P	x	$\frac{P}{x}$	
552	4,6	120	
628	4,9	128	$t = 20°$
756	6,1	124	

Der Partialdruck der nicht dissoziierten Moleküle berechnet sich zu $P\,\frac{x}{200 - x}$, derjenige der dissoziierten zu $P\,\frac{100 - x}{200 - x}$. Es ergibt sich demgemäss

$$K = \frac{(100 - x)^2\,P}{(200 - x)\,x},$$

oder da x wegen seiner Kleinheit gegen 100 und 200 in erster Annäherung vernachlässigt werden kann, so folgt, dass P und x einander nahe proportional sein müssen, was obige Tabelle bestätigt. Bei einem fast völlig dissoziierten Gase ist also der nicht dissoziierte Anteil dem äusseren Drucke proportional.

[1]) Bull. soc. chim. 24. 241 (1875).

Einfluss indifferenter Gase. Die Erfahrung hat in einer grossen Anzahl Fälle gelehrt, dass der Dissoziationszustand eines Gases sich nicht ändert, wenn man bei konstant gehaltenem Volum eine andere indifferente (d. h. chemich nicht einwirkende) Luftart hinzufügt. Auch dieses ist im besten Einklang mit der Gleichung der Dissoziationsisotherme, wenn man bedenkt, dass die Gegenwart einer fremden Luftart nach dem Daltonschen Gesetze die Partialdrucke der reagierenden Bestandteile nicht beeinflusst. Es ist dies übrigens ein Satz von ausserordentlicher Wichtigkeit, welcher im hohen Maasse die Uebersicht erleichtert, und der später sich auch thermodynamisch sicher wird begründen lassen.

Ganz anders liegt die Sache natürlich, wenn die Vermischung mit dem indifferenten Gase unter Volumzunahme erfolgt, letzteres also gleichsam als Verdünnungsmittel wirkt; dann wächst die Dissoziation, wie bei jeder Volumzunahme, unabhängig von der Natur der beigemengten Luftart. Untersucht man also ein im Dissoziationszustande befindliches Gas nach dem Luftverdrängungsverfahren (S. 252), so steigt die Dissoziation umso stärker an, je mehr die verdampfende Substanz durch die als Sperrflüssigkeit dienende Luftart verdünnt wird, und man erhält daher vom Grade der gegenseitigen Diffusion abhängige, d. h. ganz unregelmässige Werte für die Dampfdichten. Von einem „dissoziierenden Einfluss" fremder Gase zu sprechen, ist daher verkehrt und irreführend.

Einfluss eines Ueberschusses der Dissoziationsprodukte. Wohl aber lässt die Theorie einen Einfluss der Hinzufügung eines der Dissoziationsprodukte voraussehen. In der Tat, bringen wir z. B. in einen Raum, in dem sich ein bei der Dissoziation zwei verschiedenartige Moleküle lieferndes Gas mit seinen Dissoziationsprodukten ins Gleichgewicht gesetzt hat, also zwischen dem Partialdruck der nicht dissoziierten Moleküle p und demjenigen der beiden Dissoziationsprodukte, welcher für beide p' betragen möge, die Beziehung besteht

$$p'^2 = Kp,$$

eines der beiden Zersetzungsprodukte im Ueberschusse bis zum Partialdrucke p_0 hinzu, so möge die Zunahme, die p erfährt, π betragen; dann sinkt der Partialdruck des andern der beiden Zersetzungsprodukte auf $(p' - \pi)$ und derjenige des ersteren wird $p_0 + p' - \pi$ betragen. Zur Berechnung von π ergibt sich aus dem Gesetz der Massenwirkung die Gleichung

$$(p' - \pi)(p_0 + p' - \pi) = K(p + \pi)$$

und bei Vergleich letzterer mit obenstehender Formel findet man, dass π stets einen positiven Wert besitzen muss. Beimengung eines der Zersetzungsprodukte bei konstant erhaltenem Volumen drängt also den Dissoziationszustand zurück. Es ist dies eine ausserordentlich wichtige Erscheinung; wir werden von dieser Regel noch wiederholt Anwendung zu machen haben.

Auch diese Folgerung bestätigt der Versuch. Als Friedel eines der Zersetzungsprodukte des Salzsäuremethyläthers im Ueberschuss hinzufügte, nahm die Menge des letzteren zu. Die Dissoziation des Phosphorpentachlorids geht zurück, wenn Phosphortrichlorid im Ueberschuss zugegen ist[1]). Die Bestimmung der Dampfdichte von Salmiak nach dem Luftverdrängungsverfahren liefert höhere Werte, wenn Ammoniakgas oder Chlorwasserstoff als Sperrflüssigkeit dient[2]). Wir werden später noch mehrfache Bestätigungen dieses Satzes auf indirekten Wegen kennen lernen.

Geschieht die Beimengung des Dissoziationsproduktes unter Volumzunahme, wirkt es also gleichzeitig als Verdünnungsmittel, so bewirkt dieser Umstand für sich eine Zunahme der Dissoziation; je nach den speziellen Verhältnissen kann dann in summa eine Zu- oder Abnahme erfolgen. Würde man z. B. einem beliebigen Volum gasförmigen Phosphorpentachlorids ein zweites, ebenfalls beliebiges Volum von Chlor (oder Phosphortrichlorid) beimengen, so dass das entstandene Gemisch gerade die Summe beider Volumina ausfüllt, so bliebe der Dissoziationszustand, wie leicht abzuleiten, ungeändert, wenn der Druck des beigemengten Chlors ebenso gross ist, wie sein Partialdruck im Pentachlorid.

Häufigkeit der Dissoziationserscheinungen. Die Dissoziationserscheinungen sind viel häufiger, als man anfänglich annahm, und es ist kaum einem Zweifel unterworfen, dass man unter geeigneten Bedingungen der Temperatur und des Druckes nicht nur alle chemischen Verbindungen, sondern auch die mehratomigen Moleküle der Elemente in einen Zustand mehr oder weniger weitgehenden Zerfalls bringen kann. So spaltet sich das zweiatomige Jodmolekül bei hoher Temperatur und geringem Druck in die beiden Atome, und dasselbe wird zweifellos auch bei den andern zweiatomigen Gasen, wie Sauerstoff, Stickstoff etc., der Fall sein, wenn auch hier bei 1700° und Atmosphärendruck ein derartiger Zerfall noch nicht zu konstatieren war[3]).

Eigentümlich verhält sich der Schwefel, dessen Dampfdichte unter Atmosphärendruck von H. Biltz[4]) und Biltz und Preuner[5]) bei einer Anzahl von Temperaturen (von 468—606°) untersucht worden ist; sie nahm mit der Temperatur stark ab und lieferte erst bei hoher Temperatur auf die Formel S_2 stimmende Werte. Wahrscheinlich lässt sich dies Verhalten dahin erklären, dass bei der Verdampfung des Schwefels zunächst Moleküle der Grösse S_8 entstehen, die aber teilweise im Sinne der Gleichung

---

[1]) Würtz, Compt. rend. **76.** 60 (1873).
[2]) Neuberg, Ber. deutsch. chem. Ges. **24.** 2543 (1891).
[3]) C. Langer u. V. Meyer, Pyrochem. Unters. Braunschw. 1885.
[4]) Zeitschr. physik. Chem. **2.** 920 (1888).
[5]) Ibid. **39.** 323 (1902).

$$S_8 \rightleftarrows 2\,S_4$$

sich dissoziieren, und dass gleichzeitig die S_4-Moleküle im Sinne der Gleichung

$$S_4 \rightleftarrows 2\,S_2$$

weiterhin sich spalten; im allgemeinen besteht der Schwefeldampf also aus drei Molekülgattungen, S_8, S_4, S_2, von denen die letzte auf Kosten der beiden ersteren mit abnehmendem Druck oder zunehmender Temperatur immer mehr anwächst. Die Gleichung der Dissoziationsisotherme des Schwefeldampfs ist dann also durch die Formeln

$$K_1 p_1 = p_2^2 \quad \text{und} \quad K_2 p_2 = p_3^2$$

gegeben, wenn p_1, p_2, p_3 die Partialdrucke der drei Molekülgattungen und K_1 und K_2 die Dissoziationskonstanten der beiden Reaktionen bedeuten. Der Schwefel bildet also ein Beispiel für „stufenweise Dissoziation". — Bei Temperaturen von 1900—2000° konnte Verfasser mittels des S. 256 beschriebenen Apparates eine Dissoziation des S_2-Moleküls in die Atome bis zum Betrage von etwa 45% nachweisen.

Zerfall der Kohlensäure. Als weiteres Beispiel einer im gasförmigen Zustand verlaufenden Reaktion behandeln wir den Zerfall der Kohlensäure, welcher von hervorragendem praktischen Interesse ist und im Sinne der Gleichung

$$2\,CO_2 \rightleftarrows O_2 + 2\,CO$$

vor sich geht, also keine Dissoziation im engeren Sinne darstellt, weil, um den Zerfall zu ermöglichen, zwei Moleküle der zerfallenden Verbindung zusammentreten müssen. Bezeichnen p_1, p_2, p_3 die Partialdrucke der obigen drei Molekülgattungen, so haben wir als direkte Folgerung des Massenwirkungsgesetzes die Beziehung

$$K p_1^2 = p_2 p_3^2,$$

und wir können, wenn wir bei einer bestimmten Temperatur den Grad des Zerfalls für einen Druck, etwa durch eine Dampfdichtebestimmung ermittelt haben, ihn aus obiger Formel für alle Druckwerte berechnen. Von Deville ist nun konstatiert worden, dass unter Atmosphärendruck bei der Verbrennungstemperatur des Kohlenoxydknallgases, d. h. ca. 3000°, etwa 40% der Kohlensäure gespalten sind; mit Hilfe dieser Angabe berechnen wir aus obiger Gleichung, dass bei dieser Temperatur unter 0,001 Atmosphären 94% und unter 100 Atmosphären 10% zerfallen sind.

Wie wir im letzten Buch aus der Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Gleichgewichtszustände ersehen werden, steht die Aenderung der Gleichgewichtskonstanten K in inniger Beziehung zur Wärmeentwicklung bei der Reaktion, so dass eine Grösse aus der andern berechenbar ist. Die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung von Kohlenoxyd ist nun bei Zimmertemperatur direkt gemessen worden, und man kann aus dem Unterschiede der spezifischen

Wärmen der reagierenden Gase jene Grösse für alle andern Temperaturen berechnen. Somit bietet es keine Schwierigkeiten, den Grad des Zerfalls der Kohlensäure für alle möglichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur zu ermitteln.

Unter 100 Molekülen Kohlensäure sind hienach zerfallen:

Temp.	Druck = 0,001	0,01	0,1	1	10	100 Atm.
1000	0,7	0,3	0,13	0,06	0,03	0,015
1500	7	3,5	1,7	0,8	0,4	0,2
2000	40	12,5	8	4	3	2,5
2500	81	60	40	19	9	4,0
3000	94	80	60	40	21	10
3500	96	85	70	53	32	15
4000	97	90	80	63	45	25

Diese Tabelle ist von Le Chatelier[1]) berechnet worden; es lassen sich aus den Zahlen einige vom praktischen Standpunkte bemerkenswerte Schlüsse ziehen.

1. Schmelzöfen. Die Temperatur erreicht hier nur 2000° und der Partialdruck der Kohlensäure beträgt etwa 0,2 Atmosphären; letztere ist somit nur etwa zu 5% gespalten, wodurch die Leistungsfähigkeit des Ofens zwar nicht unmerkbar, aber doch immerhin nur unbedeutend herabgesetzt wird.

2. Leuchtflammen. Die glänzende Zone, in welcher die Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs erfolgt, scheint bei den gewöhnlichen Flammen eine Temperatur von nahe 2000° und eine noch höhere bei den Regenerativbrennern zu besitzen. Der Partialdruck anderseits sinkt wegen der grossen Menge Wasserstoff in den gewöhnlichen Beleuchtungstoffen unter 0,1 Atmosphären. Der Grad des Zerfalles kann somit 10% übersteigen, und die Flammentemperatur sinkt um ebensoviel. Die Leuchtkraft aber, die viel schneller als der Temperatur proportional ansteigt, wird noch viel stärker heruntergedrückt.

3. Explosivstoffe. Ihre Verbrennungstemperatur übersteigt nur selten 2500° und erreicht nie 3000°. Da ferner der Druck der Kohlensäure nach Tausenden von Atmosphären zählt, so ist hier die Dissoziation ohne jeden Einfluss.

Zerfall des Wasserdampfs. Von ähnlich weitgehendem Interesse wie der Zerfall der Kohlensäure ist auch der des Wasserdampfs im Sinne der Gleichung

$$2\,H_2O = O_2 + 2\,H_2,$$

deren theoretische Behandlung offenbar nach genau den gleichen Formeln wie bei der Kohlensäure zu erfolgen hat.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2. 782 (1888).

Die Dissoziation des Wasserdampfes lässt sich, worauf schon Helmholtz hinwies, aus der zur reversiblen Wasserzersetzung erforderlichen elektromotorischen Kraft, genauer jedoch auf folgendem vom Verfasser angegebenen Wege berechnen[1]).

Von Boudouard[2]) und genauer wohl von Hahn[3]) ist das Gleichgewicht der Reaktion

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

untersucht worden; es ergab sich z. B. für 1000° die Konstante des Gesetzes der Massenwirkung[4])

$$K = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

zu 1,6. Bezeichnen wir die Dissoziationskonstanten von Wasserdampf und Kohlensäure bei der gleichen Temperatur mit K_1 und K_2, ihre Dissoziationsgrade mit x und y, so wird

$$K_1 = \frac{[H_2]^2[O_2]}{[H_2O]^2} = \frac{x^3}{2v(1-x)^2}, \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

wenn v das Volum, in welchem ein Mol H_2O enthalten ist, und demgemäss

$$[O_2] = \frac{x}{2v}, \quad [H_2] = \frac{x}{v}, \quad [H_2O] = \frac{1-x}{v}$$

bedeutet. Entsprechend wird für Kohlensäure

$$K_2 = \frac{[CO]^2[O_2]}{[CO_2]^2} = \frac{y^3}{2v(1-y)^2}. \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

In dem durch Gleichung (1) ausgedrückten Gleichgewicht wird stets auch eine gewisse Menge freien Sauerstoffs vorhanden sein, die sowohl mit Wasserdampf im Sinne der Gleichung (2), wie mit Kohlensäure im Sinne der Gleichung (3) im Gleichgewicht sein muss. Dividieren wir daher die auf das System (1) angewandten Gleichungen (2) und (3) durcheinander, so fällt die für diesen Fall gleiche Sauerstoffkonzentration heraus, und wir erhalten

$$K^2 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{y^3(1-x)^2}{x^3(1-y)^2}.$$

Mit Hilfe des oben angegebenen Wertes von K berechnet sich aus dieser Gleichung, dass bei 1000° die Dissoziation des Wasserdampfes das 0,73fache derjenigen der Kohlensäure beträgt.

Bis genauere Messungen vorliegen werden, kann man die Dissoziation des Wasserdampfes angenähert auch bei höheren Temperaturen durch Multiplikation

---

[1]) Vgl. hiezu G. Preuner, Zeitschr. physik. Chem. 42. 50 (1903).

[2]) Thèses, Paris 1901.

[3]) Zeitschr. physik. Chem. 44. 513 (1903).

[4]) Hier wie im folgenden soll unter der in eckige Klammern eingeschlossenen chemischen Formel die Konzentration der betreffenden Molekülgattung verstanden werden.

der Zahlen der Tabelle S. 443 mit 0,73 berechnen. Auch die oben für Kohlensäure gezogenen praktischen Schlüsse werden für Wasserdampf in ähnlicher Weise gelten.

Gleichgewicht in homogenen flüssigen Systemen. Die Esterbildung. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Massenverhältnis der reagierenden Substanzen ist bei flüssigen Systemen die gleiche wie bei Gasen; nur hat man hier nicht mit dem Partialdrucke, sondern mit der Konzentration der reagierenden Stoffe zu rechnen, worunter wir stets die im Liter enthaltene Anzahl von g-Molekülen verstehen wollen. Die Zahl der untersuchten speziellen Fälle ist hier eine viel grössere, was teilweise auf Rechnung des Umstandes zu setzen ist, dass die Untersuchung eines chemischen Gleichgewichtszustandes aus mancherlei Gründen bei einem flüssigen Systeme dem Experimentator geringere Schwierigkeiten bietet, als bei einem gasförmigen, was aber besonders aus der grossen Wichtigkeit sich erklärt, welche gerade die in flüssigen Systemen vor sich gehenden Umsetzungen für den Haushalt der Natur sowohl wie für das Laboratorium besitzen.

Wir beginnen mit der Esterbildung, einer Reaktion, auf die oben (S. 425) schon kurz hingewiesen wurde und deren eingehendes Studium durch Berthelot und Péan de St. Gilles[1]) in hohem Grade aufklärend für den Begriff des chemischen Gleichgewichtszustandes gewirkt hat. Bringt man eine beliebige organische Säure (z. B. Essigsäure) mit einem beliebigen Alkohol (z. B. Aethylalkohol) zusammen, so bildet sich Wasser und der betreffende Ester, welcher durch Kombination des positiven Bestandteils des Alkohols und des negativen der Säure entsteht:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} = \underset{\text{Aethylacetat}}{CH_3COO\text{-}C_2H_5} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Diese Reaktion, welche mit der Neutralisation einer Säure durch eine Basis vergleichbar ist, geht bei gewöhnlicher Temperatur äusserst träge und langsam vor sich; es vergehen viele Tage, ehe der Gleichgewichtszustand sich annähernd eingestellt hat und die Reaktion zum Stillstande gelangt. Erhitzt man das flüssige System auf 100° im geschlossenen Glasrohre, so stellt sich der Gleichgewichtszustand bereits nach einigen Stunden her. Die Reaktion geht nie vollständig, d. h. bis zum völligen Aufbrauch einer der reagierenden Bestandteile, vor sich, sondern von den vier reagierenden Stoffen ist im Gleichgewichtszustand jeder zugegen. Wie weit die Reaktion in jedem Augenblick vor sich gegangen ist, lässt sich leicht durch Titration der noch vorhandenen, bezw. gebildeten Essigsäure ermitteln, weil während Ausführung dieser Operation wegen der Trägheit der Reaktion keine merkliche Verschiebung des augenblicklichen Zustandes zu befürchten ist.

Lässt man äquivalente Mengen aufeinander einwirken, bringt man also entweder 1 Mol Essigsäure (60 g) und 1 Mol Alkohol (46 g) oder 1 Mol Aethylacetat (88 g) und 1 Mol Wasser (18 g) zusammen, so

[1]) Ann. chim. phys. 65 u. 66 (1862), 68 (1863).

bildet sich nach hinreichend langer Zeit in beiden Fällen ein homogenes System von der identischen Zusammensetzung

$$\frac{1}{3}\text{ Mol Essigsäure} + \frac{1}{3}\text{ Mol Alkohol} + \frac{2}{3}\text{ Mol Wasser} + \frac{2}{3}\text{ Mol Ester}$$

und dieses Mengenverhältnis blieb konstant, auch als man 17 Jahre wartete. Uebrigens ändert sich dasselbe auch nur äusserst wenig mit der Temperatur, wovon der Grund erst später (Buch IV) mitgeteilt werden kann.

Bezeichnet v das Volum obigen Reaktionsgemisches und seien 1 Mol Essigsäure mit m Molen Alkohol und n Molen Wasser (oder Ester, was für die Form der Gleichung unwesentlich ist) zusammengemischt, so muss im Gleichgewichtszustande, wenn x die umgesetzte Anzahl Mole Alkohol (und natürlich auch Essigsäure) bedeutet, die Beziehung bestehen

$$k\frac{(1-x)(m-x)}{v^2} = k'\frac{(n+x)x}{v^2};$$

darin entspricht k der Geschwindigkeit, mit welcher sich der Alkohol und die Säure, und k' derjenigen, mit welcher sich der Ester und das Wasser miteinander verbinden. Der beiden Seiten der Gleichung gemeinsame Nenner kann fortgelassen werden.

In obigem speziellen Falle war $m = 1$, $n = 0$ und $x = \frac{2}{3}$; es wird also

$$\frac{k}{9} = \frac{4k'}{9}$$

oder die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{k}{k'} = 4.$$

Führt man diesen Wert in die allgemeine Gleichung ein und löst nach x auf, so erhält man für die gebildete Estermenge

$$x = \frac{1}{6}\left(4(m+1) + n - \sqrt{16(m^2 - m + 1) + 8n(m+1) + n^2}\right).$$

Für $n = 0$ vereinfacht sich

$$x = \frac{2}{3}\left(m + 1 - \sqrt{m^2 - m + 1}\right).$$

Die Gleichungen bestätigen sich befriedigend an der Erfahrung, wie Guldberg und Waage zuerst, später van't Hoff[1]) eingehender nachwiesen. Als Berthelot und Péan de St. Gilles z. B. auf 1 Mol Säure die nachstehenden m Mole Alkohol einwirken liessen, fanden sie die gebildeten Estermengen x:

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **10.** 669 (1877).

m	x beob.	x ber.
0,05	0,05	0,049
0,18	0,171	0,171
0,33	0,293	0,311
0,50	0,414	0,423
[1,00	0,667	0,667]
2,00	0,858	0,845
8,00	0,966	0,945

Ebenso günstige Zahlen liefert die Berechnung auch bei beliebigem Zusatze von Wasser oder Ester. Dass sich die scheinbar so komplizierten Verhältnisse, auf welche Berthelot und Péan de St. Gilles bei ihren Experimentaluntersuchungen stiessen, in so einfache Formeln kleiden lassen, bedeutet einen grossen und unzweifelhaften Erfolg des Gesetzes der Massenwirkung.

Man sieht ferner, dass bei Einwirkung von viel Essigsäure auf wenig Alkohol oder von viel Alkohol auf wenig Säure die Esterbildung fast vollständig wird, und umgekehrt zersetzt sich bei Einwirkung von viel Wasser auf wenig Ester der letztere fast vollständig. Je nach dem Mengenverhältnis kann man also die Reaktion im einen oder andern Sinne beliebig weit fortschreiten lassen.

Ebenso wie auf die Esterbildung aus Alkohol und einer organischen Säure ist das Gesetz der Massenwirkung auch auf die Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol, wo sich Chloräthyl und Wasser bilden, anwendbar[1]); zu sehr bemerkenswerten Resultaten hat neuerdings die Untersuchung des Gleichgewichts bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol geführt[2]).

Einfluss der Natur der reagierenden Bestandteile. Nachdem es, wie soeben gezeigt, gelungen ist, die Einwirkung von Säuren auf Alkohole in Maass und Zahl auszudrücken, erhebt sich die Frage, wie die Reaktionsfähigkeit von der Natur der betreffenden Säure und des betreffenden Alkohols abhängt. Es ist das Verdienst Menschutkins[3]), dies Problem in weitem Umfange in Angriff genommen zu haben; er bestimmte die Grenze der Esterbildung beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen der verschiedensten Alkohole und Säuren, und stellte gleichzeitig über die Geschwindigkeit, mit welcher der Grenzzustand erreicht wurde, wenigstens orientierende Versuche an. Von den zahlreichen Einzelheiten seiner Ergebnisse sei hier nur angedeutet, dass (im allgemeinen wenigstens) in homologen Reihen die Mengen gebildeten Esters mit dem Molekulargewichte ansteigen, und dass bei Anwendung der gleichen Säure sekundäre Alkohole weniger

[1]) Cain, Zeitschr. physik. Chem. **12.** 751 (1893).
[2]) Zaitschek, ibid. **24.** 1 (1897).
[3]) Ann. chim. phys. [5] **20.** 229 (1880), **23.** 14 (1881), **30.** 81 (1883).

Ester als primäre, tertiäre weniger als sekundäre liefern. Zwischen der Grenze der Esterbildung und der Geschwindigkeit, mit der sie erreicht wurde, war kein einfacher Zusammenhang erkennbar.

Dissoziation der Ester. Wie Menschutkin bei seinen Forschungen beobachtete, zerfällt bei Anwendung tertiärer Alkohole der gebildete Ester in Säure und Kohlenwasserstoff. Diese Reaktion wurde späterhin von Konowalow[1]) untersucht, der auf Amylen Säuren einwirken liess; dabei stellte es sich heraus, dass es sich hier um eine Dissoziationserscheinung handelt, die nach dem Schema z. B.

$$CH_3COO(C_5H_{11}) = CH_3COOH + C_5H_{10}$$

verläuft. Doch geht die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Gegenwart genügender Menge freier Säure vor sich; reiner Ester ist für sich sogar bei höherer Temperatur recht beständig, und erst Zusatz von Säure bewirkt die Dissoziation, die dann bis zu einer bestimmten Grenze fortschreitet. Die gleiche Grenze erreicht man, wenn man von freiem Amylen und freier Säure ausgeht. Wir stossen hier zum ersten Male auf „katalytische Wirkungen", d. h. auf den Fall, dass Gegenwart gewisser Stoffe den Verlauf einer Reaktion, die auch ohne sie stattfinden könnte, stark beschleunigt. Was die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes anlangt, so habe ich diesen Punkt in Gemeinschaft mit Hohmann[2]) in weiterem Umfange zu prüfen gesucht, wobei sich durchaus die erwarteten einfachen Verhältnisse ergaben. Bringt man auf 1 Mol Säure a Mol Amylen, so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$\frac{(a - x)(1 - x)}{x V} = K,$$

worin x den gebildeten Ester, V das Volum des Reaktionsgemisches und K den Gleichgewichtskoeffizienten bedeutet. Die Zahlen der nachfolgenden Tabelle wurden in der Weise erhalten, dass Amylen und Trichloressigsäure in zugeschmolzenen Glasröhren hinreichend lange Zeit (einige Stunden bis Tage) auf 100° erhalten wurden; die gebildete Estermenge wurde an der Abnahme des Säuretiters erkannt.

a	V	x gef.	K	x ber.
2,15	361	0,762	0,00120	0,762
4,12	595	0,814	0,00127	0,821
4,48	638	0,820	0,00126	0,826
6,63	894	0,838	0,00125	0,844
6,80	915	0,839	0,00126	0,845
7,13	954	0,855	0,00112	0,846
7,67	1018	0,855	0,00113	0,848
9,12	1190	0,857	0,00111	0,852
9,51	1237	0,863	0,00111	0,853
14,15	1787	0,873	0,00107	0,861

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 63 (1887), **2.** 6. 380 (1888).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **11.** 352 (1893).

Setzt man $K = 0{,}001205$ und berechnet mit Hilfe dieses Mittelwertes x aus der obenstehenden Gleichung, deren Auflösung

$$x = \frac{1}{2}\left(1 + a + KV - \sqrt{(1 + a + KV)^2 - 4a}\right)$$

liefert, so ergeben sich die in der letzten Kolumne verzeichneten Zahlen, die mit der Beobachtung ausgezeichnet übereinstimmen.

Wie man sieht, bildet sich nur unwesentlich mehr Ester, ob man 4 oder 14 Mole Amylen zu 1 Mol Säure hinzugefügt. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man meinen, dass man durch hinreichenden Ueberschuss von Amylen die Esterbildung beliebig weit treiben kann, ebenso wie man durch Ueberschuss von Alkohol eine Säure vollständig esterifizieren kann (S. 447). Dies ist aber nicht der Fall; die Esterbildung aus Amylen und Säure ist insofern verschieden von der aus Alkohol und Säure, als im ersten Falle nur eine Molekülgattung, nämlich der Ester, im letzteren zwei, nämlich Ester und Wasser, sich bilden. In der Gleichgewichtsformel für die erste Reaktion fällt demgemäss das Volumen des Reaktionsgemisches nicht heraus, wie im zweiten Falle, woraus das verschiedene Verhalten folgt. Theoretisch könnte man sogar unendliche Mengen von Amylen zu einer bestimmten Menge Trichloressigsäure hinzufügen, ohne dass sich mehr als 88 Prozent der Säure esterifizierten; in Wirklichkeit freilich wird die Säure infolge von schwer zu beseitigenden Verunreinigungen des Amylens bald aufgebraucht.

Gleichgewicht in Lösungen. Wenn von den zu einem homogenen flüssigen Gemische vereinigten Stoffen einer in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so haben wir eine Lösung vor uns; die ganz ausserordentliche Wichtigkeit, welche besonders die in wässeriger Lösung verlaufenden Reaktionen sowohl in der Natur, speziell im pflanzlichen und tierischen Organismus, wie bei den analytischen Operationen des Chemikers spielen, rechtfertigt eine besondere und eingehende Besprechung des Gleichgewichtszustandes, welcher sich zwischen reaktionsfähigen und in Lösung befindlichen Stoffen herstellt.

Wir wollen zunächst solche Fälle betrachten, bei denen das Lösungsmittel sich indifferent verhält, bei denen also unter den reagierenden Molekülgattungen nicht diejenigen sich befinden, welche in grossem Ueberschuss vorhanden sind, d. h. das Lösungsmittel bilden. Es wird sich übrigens später zeigen, dass eine eventuelle Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion für die Form der Gleichgewichtsbedingungen unwesentlich ist.

Es bot anfänglich grosse Schwierigkeiten, einen Einblick in den Gleichgewichtszustand zu erhalten, wie er sich in Lösungen herstellt. Die Methode, welche man bei der Untersuchung über die Einwirkung von Jod auf Wasserstoff, von Essigsäure auf Alkohol etc. anwenden konnte und die auf der direkten analytischen Bestimmung einer der an der Reaktion sich beteiligenden Molekülgattungen beruhte, versagt

hier gewöhnlich, weil der Gleichgewichtszustand nach Entfernung einer der reagierenden Molekülgattungen sich zu schnell verschiebt. Wollte man etwa bei der in wässeriger Lösung sich abspielenden Reaktion

$$K_2CO_3 + 2\,CH_3COOH = 2\,CH_3COOK + CO_2 + H_2O$$

den Gleichgewichtszustand, welcher sich zwischen den reagierenden Stoffen herstellt, in der Weise ermitteln, dass man die freigewordene Kohlensäure durch einen Luftstrom zu entfernen und so analytisch zu bestimmen suchte, so würde man durchaus falsche Resultate erhalten, weil während dieser Manipulation sich sofort der Gleichgewichtszustand im Sinne der Gleichung von links nach rechts verschieben würde.

Man war also fast ausschliesslich auf physikalische Bestimmungsmethoden angewiesen, die man ähnlich, wie die Dampfdichtebestimmung bei gasförmigen Systemen, vornehmen kann, ohne die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu ändern, allein in den Besitz einer Methode von so allgemeiner Anwendbarkeit für Lösungen, wie eben die Dampfdichtebestimmung bei Gasgemischen, ist man erst seit kurzem gelangt. Man musste sich früher damit behelfen, im gegebenen Falle aus gewissen physikalischen Eigenschaften der Lösung, wie optischem Drehungsvermögen, Wärmeentwicklung bei ihrer Herstellung, spezifischem Gewicht, Lichtbrechung, Lichtabsorption und Farbe u. dgl., auf die Zusammensetzung des Systems zu schliessen, nachdem man durch Vorversuche über die Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft von der Zusammensetzung des Systems, so gut als es eben ging, sich orientiert hatte.

Verteilung von Salzsäure zwischen Alkaloiden. Als ein Beispiel einer derartigen, mit grossem experimentellen Geschick und bedeutender theoretischer Ausbeute durchgeführten Untersuchung wollen wir die Resultate einer von J. H. Jellet[1]) über die Verteilung von Salzsäure zwischen Alkaloiden in alkoholischer Lösung mitgeteilten Arbeit besprechen. Wie es scheint, ist der Autor gelegentlich dieser Untersuchung, wenn auch zeitlich später als Guldberg und Waage, so doch selbständig zu einer richtigen Formulierung und Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung gelangt.

Die Frage, welche der Autor zu lösen suchte, war folgende. Die Alkaloide, wie Chinin und Kodeïn, addieren in alkoholischer Lösung ein Molekül Salzsäure. Wie verteilt sich diese nun aber, wenn in der Lösung beide Alkaloide zugegen sind, die vorhandene Salzsäure aber nicht ausreicht, um die Gesamtmenge von Alkaloid zu sättigen? Die physikalische Eigenschaft, welche zur Aufklärung über den Molekularzustand der reagierenden Stoffe im Gleichgewichte herangezogen wurde, war das optische Drehungsvermögen der Lösungen dieser Substanzen. Dasselbe beträgt für in Alkohol gelöstes Chinin 2,97, für Kodeïn 2,63; durch Addition der äquimolekularen Menge Salzsäure steigt es auf das 1,344- bezw. auf das 1,909fache. Da diese Stoffe ausserdem in ge-

[1]) Transactions of the Irish Acad. **25.** 371 (1875).

meinschaftlicher Lösung ihr Drehungsvermögen gegenseitig nicht beeinflussen, ausser wenn sie gleichzeitig chemisch aufeinander wirken, so kann man aus dem Drehungsvermögen der Lösung offenbar einen Schluss auf die gegenseitige Einwirkung der gelösten Stoffe ziehen. Mögen in einem bestimmten Volum v der Lösung zu a_1 Molekülen Chinin (Ch) und a_2 Molekülen Kodeïn (Cod) n Moleküle HCl gefügt werden. Wenn sich dann x Moleküle salzsaures Chinin (ChHCl) und demgemäss $n - x$ Moleküle salzsaures Kodeïn (CodHCl) bilden, so wird die beobachtete Drehung α der Polarisationsebene des Lichtes

$$\alpha = (a_1 - x)\, D_{\mathrm{Ch}} + (a_2 - [n - x])\, D_{\mathrm{Cod}} + x\, D_{\mathrm{ChHCl}} + (n - x)\, D_{\mathrm{CodHCl}}$$

betragen. Die Grössen D bedeuten in dieser Formel die molekularen Drehungsvermögen der als Index beigesetzten Verbindung. Mittels obiger Gleichung lässt sich x in lauter der Messung direkt zugänglichen Grössen ausdrücken.

Die Beobachtungen ergaben:

a_1	a_2	n	x	$\frac{(a_2 - [n - x])\, x}{(a_1 - x)(n - x)}$
100	104	70,7	42,7	1,91
100	104	91,9	55	2,08
100	104	112,4	66	2,10
100	104	130,3	73	2,02
			Mittel	2,03

Der Reaktionsgleichung

$$\mathrm{Ch} + \mathrm{CodHCl} \rightleftarrows \mathrm{ChHCl} + \mathrm{Cod}$$

entspricht die Gleichgewichtsformel

$$K = \frac{(a_2 - [n - x])\, x}{(a_1 - x)\, (n - x)},$$

da ja die aktiven Massen der vier in der Reaktionsformel vorkommenden Molekülgattungen $\frac{a_1 - x}{v}$, $\frac{n - x}{v}$, $\frac{x}{v}$, $\frac{a_2 - (n - x)}{v}$ betragen. Das Volum v der Lösung fällt heraus, d. h. der Gleichgewichtszustand ändert sich nicht, wenn man durch Hinzufügen des Lösungsmittels (Alkohol) das Volumen vergrössert. Tatsächlich ergab sich bei allen obigen Gemischen der beobachtete Drehungswinkel der Konzentration proportional, was nur der Fall sein kann, wenn bei der Verdünnung der Gleichgewichtszustand ungeändert bleibt.

Der Gleichgewichtskoeffizient K ist in der letzten Kolumne berechnet und ergibt sich, so gut als es die nicht unbeträchtlichen Beobachtungsfehler gestatten, konstant. In gleicher Weise wurde die Verteilung von Salzsäure zwischen Kodeïn und Brucin (Drehungs-

vermögen = 1,66, welches durch Neutralisation mittels HCl auf das 1,291fache stieg) und zwischen Brucin und Chinin untersucht. Es ergaben sich so für die verschiedenen Reaktionen folgende Gleichgewichtskonstanten:

		K
Ch. + CodHCl	= ChHCl + Cod. . . .	2,03
Cod. + BrHCl	= CodHCl + Br. . . .	1,58
Br. + ChHCl	= BrHCl + Ch. . . .	0,32.

Aus der Theorie können wir noch eine eigentümliche Relation ableiten, welche zwischen den drei Gleichgewichtskonstanten bestehen muss, und gleichzeitig zu einem tieferen Einblick in den Mechanismus obiger und verwandter Reaktionen führt. Die Salzsäure wird von den Alkaloiden zwar sehr nahe, aber nicht absolut vollständig gebunden werden, vielmehr wird eine wenn auch nur geringfügige Menge in Freiheit bleiben; dies besagt nichts anderes, als dass die salzsauren Alkaloide wenigstens spurenweise in freies Alkaloid und Salzsäure dissoziiert sind. Bedeute nun K_1 die Dissoziationskonstante des salzsauren Chinins und K_2 diejenige des salzsauren Kodeïns, und sei die (sehr kleine) Menge Salzsäure ε in Freiheit geblieben, so muss nach den für die Gase ermittelten Dissoziationsgesetzen, welche nach dem Gesetze der Massenwirkung natürlich auch für in Lösung befindliche Stoffe Gültigkeit besitzen (s. w. u.),

$$x\,V\,K_1 = \varepsilon\,(a_1 - x)$$

und

$$(n - x)\,V\,K_2 = \varepsilon\,(a_2 - [n - x])$$

sein. Durch Division erhalten wir

$$\frac{(a_2 - [n - x])\,x}{(a_1 - x)\,(n - x)} = K = \frac{K_2}{K_1},$$

d. h. die Gleichgewichtskonstante ist gleich dem Verhältnis der Dissoziationskonstanten der beiden Verbindungen, zwischen denen die Salzsäure sich verteilt. (Vgl. auch die ganz analoge Betrachtung S. 444.) Es ist also das salzsaure Chinin unter gleichen Bedingungen 2,03mal so stark dissoziiert wie das salzsaure Kodeïn. Dieselbe Beziehung gilt nun auch für die beiden andern Reaktionen; bezeichnen wir die Dissoziationskonstante des salzsauren Brucins mit K_3, so ergibt sich das Produkt der drei Gleichgewichtskonstanten zu

$$\frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_3}{K_2} \cdot \frac{K_1}{K_3} = 1.$$

Tatsächlich finden wir

$$2{,}03 \times 1{,}58 \times 0{,}32 = 1{,}026.$$

Zu diesem Resultate gelangte bereits Jellet auf einem etwas verschiedenen Wege.

In derselben Weise, wie oben beschrieben, kann man offenbar in allen Fällen, in denen die Salze der optisch aktiven Base ein anderes Drehungsvermögen besitzen, als diese selber, das chemische Gleichgewicht auch dann untersuchen, wenn die hinzugesetzte zweite Base optisch inaktiv ist. Es ist dies eine gute Methode, um die Stärken beliebiger Basen miteinander zu vergleichen, wie Skraup (Monatshefte für Chemie 15. 775, 1895) gezeigt hat.

Dissoziation in Lösungen. Zur Untersuchung des Gleichgewichtszustandes, wenn es sich um eine Reaktion handelt, die mit einer Veränderung der Molekülzahl verknüpft ist, wie z. B. um eine Dissoziation, kann man sich ganz allgemein einer Methode bedienen, die dasselbe leistet wie die Bestimmung der Dampfdichte eines gasförmigen Systems. Die Gefrierpunkts-, Dampfdruck- und Löslichkeitserniedrigungen, welche

ein Lösungsmittel durch Zusatz gelöster Substanzen erfährt, sind ja direkt der Molekülzahl der gelösten Substanz proportional, wie die neuere Theorie der Lösungen ergeben hat, und man kann also durch Bestimmung einer dieser Grössen ganz allgemein sich über den Gleichgewichtszustand bei Reaktionen unterrichten, deren Fortgang mit einer Veränderung der Molekülzahl verbunden ist. Diese Methode hat nun in der Tat uns bereits ziemlich ausgedehnte Kenntnisse über die Dissoziationserscheinungen in Lösungen verschafft; leider reicht sie nicht in allen Fällen im Punkte der Genauigkeit aus, weil bei sehr kleinen Konzentrationen die Messungen unsicher sind und bei grösseren infolge Ungenauigkeit der Gasgesetze die Rechnung nur eine annähernde ist.

Auf einem indirekten Wege, nämlich durch die Untersuchung der Verteilung von Säuren zwischen Wasser und Benzol oder Chloroform, konnte ich [1]) (vgl. auch S. 484) jedoch nachweisen, dass die Gleichung der Dissoziationsisotherme für den Zerfall der Doppelmoleküle in einfache in weitem Umfange gültig ist; bezeichnet c die Konzentration der Doppelmoleküle der Säure, c_1 diejenige der normalen, so folgt

$$Kc = c_1^2 \text{ oder } KV(1-\alpha) = 4\alpha^2,$$

wenn α den Dissoziationsgrad und V das Volum der Lösung bedeutet, das 2 Mole der Säure gelöst enthält.

Die obige Formel, von der späterhin häufige Anwendung zu machen sein wird, vereinfacht sich erheblich, wenn die betreffende Substanz entweder sehr weitgehend oder nur sehr wenig dissoziiert ist. Im ersten Falle ist α nahe konstant gleich 1 und es wird

$$V(1-\alpha) = \text{konst.},$$

d. h. die Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle $\left(= \frac{1-\alpha}{V}\right)$ ist bei weitgehender Dissoziation dem Quadrat der Gesamtkonzentration $\left(= \frac{1}{V^2}\right)$ proportional.

Im zweiten Falle ist α klein gegen 1 und somit wird

$$\frac{\alpha^2}{V} = \text{konst.},$$

d. h. die Konzentration der dissoziierten Moleküle $\left(\frac{\alpha}{V}\right)$ ist bei geringfügiger Dissoziation der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration $\left(= \frac{1}{\sqrt{V}}\right)$ proportional.

Diese einfachen Sätze erleichtern häufig die Uebersicht in hohem Grade.

Esterbildung in Benzol. Die S. 448 besprochene Reaktion der Esterbildung aus Amylen und Säure wurde auch messend verfolgt, als die reagierenden Stoffe in Benzol gelöst waren. Bei nicht zu kleinen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 8. 110 (1891).

Konzentrationen ist unter diesen Bedingungen die Säure bimolekular, d. h. die Reaktion geht hier nach dem Schema

$$S_2 + 2A = 2E$$

vor sich, wenn S_2 das Doppelmolekül der Säure, A und E Amylen und Ester bedeuten. Demgemäss verlangt das Massenwirkungsgesetz hier nicht wie früher

$$\frac{(1-x)(a-x)}{x\,V} = K,$$

sondern es muss der Ausdruck

$$\frac{(1-x)(a-x)^2}{x^2 V}$$

oder

$$\frac{a-x}{x}\sqrt{\frac{1-x}{V}} = K'$$

konstant sein. Die nachfolgende Tabelle enthält einige mit Trichloressigsäure bei 100° erhaltene Versuchsresultate, wobei V dasjenige Volum des Reaktionsgemisches in Litern bedeutet, das 2 Aequivalente Säure enthält.

a	V	x	K	K'
0,481	3,00	0,181	0,453	0,87
0,963	4,00	0,298	0,392	0,94
0,481	7,77	0,135	0,282	0,85
0,963	13,54	0,197	0,230	0,94

Tatsächlich ist im Sinne der Theorie nur K' (bis auf Versuchsfehler) konstant. Es sei noch bemerkt, dass wenn man auf die Reaktion

$$S + A = E$$

das Massenwirkungsgesetz anwenden will, dann die aktive Masse der Säure offenbar $\alpha\,\frac{1-x}{V}$ beträgt, wenn wir mit α den Dissoziationsgrad der bimolekularen Säure bezeichnen; es müsste also

$$\alpha\,\frac{(1-x)(a-x)}{x\,V}$$

konstant sein; nun ist aber nach der Gleichung der Dissoziationsisotherme (S. 453)

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\,\frac{1-x}{V}$$

konstant oder, da bei geringer Dissoziation α klein gegen 1 ist, so ist α dem Ausdruck $\sqrt{\frac{1-x}{V}}$, d. h. der Quadratwurzel aus der Säurekonzentration umgekehrt proportional und so finden wir auch

auf diesem Wege, dass der oben mit K' bezeichnete Ausdruck konstant sein muss. Die Forderungen des Massenwirkungsgesetzes sind also durchaus eindeutige, wie man auch den Vorgang der Reaktion auffasst.

Nachweis chemischer Einwirkung aus dem osmotischen Druck von Lösungen. Genau wie wir nach dem obigen durch Messung des osmotischen Druckes (oder der damit proportionalen Grössen, wie Gefrierpunktserniedrigung etc.) die Frage entscheiden können, ob eine Substanz in Lösung dissoziiert ist oder nicht, so können wir umgekehrt auch auf gleichem Wege konstatieren, ob bei der Auflösung zweier oder mehrerer verschiedener Stoffe eine chemische Reaktion stattgefunden hat, die zu einer Aenderung der gelösten Molekülzahl geführt hat. Wenn im Gemisch jede der zugesetzten Substanzen den Gefrierpunkt so erniedrigt, als ob die anderen nicht zugegen wären, so hat keine derartige Reaktion stattgefunden, wohl aber im entgegengesetzten Falle.

Als Beispiel einer Anwendung dieser Methode sei erwähnt, dass nach den Messungen von H. C. Jones[1]) Wasser und Alkohol den Gefrierpunkt von Essigsäure im Gemisch so stark erniedrigen, als ob sie einzeln zugegen wären oder dass mit anderen Worten die gemessene Gefrierpunktserniedrigung gleich der Summe der Erniedrigungen ist, die Wasser und Alkohol allein hervorbringen. Eine Bildung von Alkoholhydraten findet also unter diesen Bedingungen nicht statt. Wohl aber beeinflussen Wasser und Schwefelsäure ihre Gefrierpunktserniedrigungen in dem Sinne, dass sie im Gemisch kleiner ausfallen, als wenn beide Stoffe allein in Lösung sind. Die hier gewonnenen Ergebnisse waren so zu deuten, dass bei erheblichem Ueberschuss an Wasser das Hydrat $H_2SO_4 . 2H_2O$, andernfalls aber $H_2SO_4 . H_2O$ sich bildet, dass aber in verdünnten Lösungen auch dies letztere Hydrat teilweise in Wasser und Schwefelsäure durch die dissoziierende Kraft (S. 456) des Lösungsmittels (Essigsäure) gespalten wird.

Einfluss des Lösungsmittels. Viele Versuche führten zu der im höchsten Maasse zu beachtenden Erfahrung, dass auf den Molekularzustand gelöster Stoffe die Natur des Lösungsmittels vom allergrössten Einflusse ist (S. 270). So besitzen die organischen Säuren, welche in Benzollösung bei nicht allzu geringen Konzentrationen Doppelmoleküle bilden, in Aether, Aethylacetat, Eisessig und dergl. normale Molekulargrösse; in wässeriger Lösung wiederum sind sie mehr oder weniger stark elektrolytisch dissoziiert, und ähnlich in anderen Fällen. Es hat sich nun im grossen und ganzen ergeben, dass man die verschiedenen Lösungsmittel bezüglich ihrer „dissoziierenden Kraft" (Beckmann) in eine Reihe ordnen kann. Oben-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 419 (1894).

an steht das Wasser, welches die Fähigkeit besitzt, viele gelöste Substanzen in ihre Ionen zu zerspalten, andere wenigstens bis zu der normalen Molekulargrösse aufzulösen. Die erstere Eigenschaft besitzen Lösungsmittel wie die Alkohole, Phenole, Ester und Aether sowie das Aceton jedenfalls nur in geringem Maasse; hingegen kommt den in ihnen gelösten Stoffen bei nicht zu hohen Konzentrationen das normale Molekulargewicht zu. In Anethol, Azobenzol, Paratoluidin, welche den Uebergang von der vorstehenden zu der folgenden Gruppe bilden, und noch mehr in den Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphthalin, Diphenylmethan, Diphenyl), Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aethylenbromid und dergl. besitzen viele gelöste Substanzen, wie die organischen Säuren, Oxime, Phenole, eine mehr oder weniger stark ausgesprochene Neigung zur Bildung grösserer Molekülkomplexe, besonders von Doppelmolekülen. Dementsprechend bildet Säure mit Amylen in Benzol unter sonst vergleichbaren Umständen viel mehr Ester als in Aether, woselbst diese Stoffe nicht merkbar reagieren. Beckmann macht darauf aufmerksam, dass ausser Aceton die nach dem Typus des Wassers zusammengesetzten Lösungsmittel es sind, welche durch grosse dissoziierende Kraft sich auszeichnen[1]); offenbar können wir ausserdem auch den Satz den bisherigen Beobachtungen entnehmen, dass nicht nur für die Spaltung in Ionen (S. 365), sondern auch für die Spaltung komplexer Moleküle in einfachere eine hohe Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels günstig ist. Dem entspricht auch die Tatsache, dass Stoffe in Lösung stärker dissoziiert sind, als wenn sie im Vakuum (oder einer indifferenten Luftart) unter den gleichen Bedingungen der Temperatur und der räumlichen Konzentration vergast werden. So hat Essigsäure in Wasser normale Molekulargrösse unter Bedingungen, unter welchen sie als Gas fast ausschliesslich aus Doppelmolekülen besteht. Lösungsmittel besitzen also eine grössere dissoziierende Kraft als das Vakuum, und hieraus ergibt sich das praktische Resultat, dass die nach den Raoultschen Methoden ausgeführten Messungen häufig sicherer zur Kenntnis des normalen Molekulargewichts (wenn man unter diesem das kleinste versteht, welches der betreffende Stoff ohne völlige Auflösung des Molekülverbandes annehmen kann) führen als eine Gasdichtebestimmung.

Die Fähigkeit zahlreicher, besonders hydroxylhaltiger Substanzen, in Lösungsmitteln von geringer dissoziierender Kraft, wie Benzol oder Naphthalin, Doppelmoleküle zu bilden, wurde eingehend von Auwers und seinen Schülern untersucht (Zeitschr. physik. Chem. **12.** 689; **15.** 33; **18.** 595; **21.** 337; **32.** 39; **42.** 513); gesetzmässige Einflüsse der Konstitution zeigten sich besonders bei den Phenolen und den Säureaniliden. Bei beiden Körpergruppen wird die Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen durch orthoständige Substitution abgeschwächt oder aufgehoben; besonders stark wirken in dieser Richtung die Aldehydgruppe CHO, weniger die Gruppen CO_2R (Karboxalkyl) und CN, noch schwächer NO_2 und die Halogene,

[1]) Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 437 (1890).

am wenigsten die Alkyle. Substitution in der Meta- oder Parastellung ist von viel geringerem Einfluss; bei den Phenolen kann durch die Substitution in diesen Fällen die Anomalie des Gefrierpunktes gesteigert werden.

Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion. Wir haben bisher immer eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion ausgeschlossen und wollen jetzt untersuchen, wie einer solchen Rechnung zu tragen ist. Der einfachste Fall ist derjenige, wo nur eine Molekülgattung A in Lösung sich befindet, die auf die Moleküle des Lösungsmittels, z. B. des Wassers, reagiert, d. h. sich hydratisiert; dann handelt es sich um die Reaktion

$$A(H_2O)_n = A + n\,H_2O,$$

welche also die Form einer Dissoziationsgleichung besitzt. Es sei c die Konzentration der hydratisierten, c_1 diejenige der nicht hydratisierten Moleküle des Stoffes A und c_2 sei die des Wassers, so gelangen wir zu der Gleichung

$$Kc = c_1 c_2^n.$$

Nun ist aber zu beachten, dass c_2 sehr gross im Vergleich zu c und c_1 ist, und es wird daher, besonders wenn die Lösung genügend verdünnt ist, die aktive Masse des Lösungsmittels sich nur unbedeutend ändern, wenn der Gleichgewichtszustand sich in dem einen oder dem anderen Sinne verschiebt, d. h. die aktive Masse des Lösungsmittels ist nahe konstant; dann ergibt sich aber Proportionalität zwischen c und c_1 und in einer verdünnten Lösung ist somit der hydratisierte Bruchteil von der Konzentration unabhängig, eine vielfach nicht genügend [1]) beachtete Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetze. Da wir nun aber zur Zeit durchaus kein Mittel besitzen, um die Frage zu beantworten, ob eine in Lösung befindliche Molekülgattung Wassermoleküle addiert oder nicht, und darüber auch die Raoult-van't Hoffschen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung durchaus keinen Aufschluss geben, so entzog sich bisher ein Gleichgewichtszustand der obigen oder einer analogen Art der experimentellen Verfolgung; doch spricht die S. 448 gemachte Erfahrung, dass bei Ueberschuss an Amylen der esterifizierte Bruchteil der Säure fast unabhängig von der Amylenmenge ist, zu Gunsten obigen Satzes.

Eine strengere Rechnung auf Grund thermodynamischer Prinzipien (vergl. Kap. III des letzten Buches) zeigt übrigens, dass die aktive Masse eines Lösungsmittels bei konstanter Temperatur seinem Dampfdruck proportional ist; bei nur einigermassen verdünnten Lösungen kann dieser im Einklang mit obigen Betrachtungen tatsächlich als konstant angesehen werden, weil er von dem des reinen Lösungsmittels nur sehr wenig verschieden ist.

Gleichgewicht in starren Systemen. Die van't Hoffsche Betrachtungsweise der „festen Lösungen" (S. 171) und insbesondere die,

[1]) So findet man häufig in der Literatur die Anschauung ausgesprochen, dass Hydrate mit zunehmender Verdünnung zerfallen.

wie es scheint, unzweifelhaft, wenn auch nur in sehr beschränktem Maasse, vorhandene Diffusionsfähigkeit fester Stoffe ineinander legt bereits die Vermutung nahe, dass es auch in homogenen starren Gemischen zu gegenseitiger chemischer Einwirkung und schliesslich zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes kommen kann. Allein es ist wahrscheinlich, dass meistens im festen Aggregatzustande die chemischen Prozesse mit zu grosser Langsamkeit verlaufen, als dass wir ihren Fortschritt verfolgen könnten; ein experimentelles Studium würde dann natürlich zu einer Unmöglichkeit.

An Beispielen sehr allmählich verlaufender molekularer Umwandlungen fester Stoffe fehlt es nun in der Tat nicht; es gehören hierzu die sogenannten elastischen und thermischen „Nachwirkungen", die wohl zweifellos in einer mehr oder weniger weitgehenden Umänderung der Molekularstruktur ihre Erklärung finden; ferner das Brüchigwerden einzelner Metalle mit der Zeit, z. B. des Zinnes in der Kälte oder bei heftigen Erschütterungen, die allmähliche Aenderung der Kristallform, der Uebergang aus dem sogenannten amorphen in den kristallisierten Zustand, wie wir ihn in der „Entglasung" kennen u. s. w. Es ist ferner Spring[1]) in einem Falle gelungen, die Herstellung eines Gleichgewichtszustandes bei der Reaktion zwischen festem Baryumkarbonat und Natriumsulfat wahrscheinlich zu machen, indem die Umsetzung zu Baryumsulfat und Natriumkarbonat aufhörte, nachdem sie zu ca. 80 Prozent sich vollzogen hatte; ebenso hört umgekehrt die gegenseitige Einwirkung von Baryumsulfat und Natriumkarbonat auf, wenn 20 Prozent des äquimolekularen Gemisches umgesetzt sind. Die Reaktion geht bereits bei energischem Schütteln der fein pulverisierten Stoffe vor sich und wird durch Anwendung starken Druckes (bis zu 6000 Atmosphären) sehr beschleunigt; ihr Fortschritt lässt sich durch Auslaugen mit Wasser und Wägung des unlöslichen Bestandteiles ermitteln.

III. Kapitel.

Chemische Statik. Inhomogene Systeme.

Art der Inhomogenität. Offenbar kann die Inhomogenität eines chemischen, im Gleichgewicht befindlichen Systems nicht etwa darin bestehen, dass in einer Flüssigkeit oder in einem Gasgemische die Zusammensetzung von Punkt zu Punkt variiert, weil dann stets infolge der Diffusion eine Wanderung der Materie eintreten müsste, also das System noch nicht den Gleichgewichtszustand erreicht haben würde. Die Inhomogenität wird also wesentlich nur durch Aneinanderlagerung verschiedener in sich homogener Komplexe, wie fester Salze und gesättigter Lösung, Flüssigkeits- und Dampfgemisch, fester Körper und ihrer gasförmigen Dissoziationsprodukte u. s. w.,

[1]) Bull. soc. chim. **46.** 299 (1886).

bedingt sein können, und nach der Anzahl jener Komplexe werden wir den Grad der Inhomogenität beurteilen. Diese Einzelsysteme können nun natürlich gasförmig, flüssig oder fest sein. Die Zahl der festen Körper und der einander nicht lösenden Flüssigkeiten, welche bei Verschiebung des Gleichgewichtszustandes infolge der Reaktion an dem stofflichen Umsatze sich beteiligen, ist keiner Beschränkung unterworfen; jedoch wissen wir von vornherein, dass wegen der vollkommenen Mischbarkeit der Gase nur ein einziger gasförmiger Komplex zugegen sein kann.

Die verschiedenen, in sich physikalisch wie chemisch homogenen Komplexe, welche das inhomogene System bilden und sowohl ein physikalisches Gemenge wie eine chemische Verbindung sein können, nennen wir nach dem Vorgange von W. Gibbs die „Phasen" des Systems. Wenn wir also z. B. den Gleichgewichtszustand zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten, Kohlensäure und Calciumoxyd, betrachten, so haben wir in diesem Systeme drei Phasen zu unterscheiden, von denen zwei fest ($CaCO_3$ und CaO) und eine gasförmig (CO_2) sind.

Allgemeiner Satz über den Einfluss des Massenverhältnisses. Eine ungemein reichhaltige Erfahrung hat zu folgendem, ganz allgemeinem Satze geführt: Der Gleichgewichtszustand eines inhomogenen Systems ist davon unabhängig, mit welcher Gewichtsmenge jede einzelne Phase im Systeme vertreten ist. Wenn wir also z. B., nachdem der Gleichgewichtszustand sich hergestellt hat, in dem oben erwähnten Systeme Calciumkarbonat + Calciumoxyd + Kohlensäure eine Verringerung oder Vermehrung der Gewichtsmenge vornehmen, mit welcher jede einzelne der obigen Substanzen zugegen ist, und nur dafür sorgen, dass die äusseren Bedingungen (Temperatur und Druck) sich nicht ändern, so bleibt der Gleichgewichtszustand ungestört, d. h. es ist hiermit weder in dem einen Sinne der Reaktionsgleichung, noch in dem entgegengesetzten ein Umsatz verbunden und auch die Zusammensetzung der einzelnen Phasen wird hiervon nicht berührt. Folgerungen aus obigem Satz sind u. a. die bekannten Erfahrungen, wonach die Dampfspannung einer Flüssigkeit von ihrer Menge unabhängig, die Konzentration einer gesättigten Lösung ebenso gross ist, ob viel oder wenig von dem festen Salze zugegen ist u. s. w.

Molekulartheoretisch lässt sich der Satz in folgender Weise begründen. Der Eintritt des chemischen Gleichgewichts bedeutet nicht, dass jeder chemische Umsatz aufgehört hat, sondern dass der Umsatz nach einer Richtung in jedem Augenblick und in jedem Punkt so gross ist wie der Umsatz nach der entgegengesetzten Richtung der Reaktionsgleichung (S. 429). Betrachten wir ein beliebiges Oberflächenstück, welches zwei verschiedene Phasen des Systems scheidet, so wird ein fortwährender Austausch von Molekülen an diesem Oberflächenstück stattfinden, und es werden fortwährend Moleküle durch dies Oberflächen-

stück herein- und heraustreten. Damit Gleichgewicht bestehen bleibt, muss die Bedingung erfüllt sein, dass ebenso viel Moleküle von jeder Gattung in der einen Richtung das Oberflächenstück passieren, wie in der entgegengesetzten. Wir haben also mit den erforderlichen Erweiterungen die gleichen Ueberlegungen anzustellen, welche uns früher (S. 222) zur Auffassung des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und gesättigtem Dampf als eines dynamischen führten; auch hier war der Gleichgewichtszustand an die Bedingung geknüpft, dass auf jedem Oberflächenstück, welches die Flüssigkeit und ihren gesättigten Dampf scheidet, in jedem Augenblicke ebenso viel gasförmige Moleküle sich kondensieren, wie aus der Flüssigkeit verdampfen.

Die Kräfte, unter deren Einfluss der fortwährende Austausch der Moleküle zwischen zwei verschiedenen Phasen stattfindet, besitzen nun wie alle Molekularkräfte nur eine äusserst kleine Wirkungssphäre und sinken bei messbaren Entfernungen schnell auf Null herab; es wird also jener Austausch nur infolge der Kräfte, die von den in nächster Nähe der Trennungsfläche zweier Phasen befindlichen Molekülen ausgeübt werden, stattfinden, und er wird gänzlich davon unabhängig sein, ob die Ausdehnung der beiden Phasen zu beiden Seiten der Trennungsfläche gross ist oder nicht; er kann aus dem gleichen Grunde ferner weder durch die Form [1]), noch durch die Ausdehnung der Trennungsfläche beeinflusst werden. Dies bedeutet aber nichts anderes, als dass der Gleichgewichtszustand von dem Massenverhältnis der einzelnen Phasen unabhängig ist.

Vollständiges heterogenes Gleichgewicht. Zu den einfachsten Gleichgewichtsfällen gehören die sogenannten „physikalischen", nämlich diejenigen zwischen zwei verschiedenen Aggregatzuständen eines einheitlichen Stoffes, z. B. zwischen Eis und flüssigem Wasser, zwischen flüssigem Wasser und Wasserdampf, zwischen Eis und Wasserdampf, wo also die Reaktion, bezüglich deren Gleichgewicht eingetreten ist, im Schmelzen eines festen Körpers, im Verdampfen einer Flüssigkeit oder im Verdampfen eines festen Körpers (Sublimation) besteht. Die Verhältnisse liegen hier sehr einfach; einem bestimmten äusseren Drucke entspricht ein bestimmter Temperaturpunkt, bei welchem die beiden Systeme nebeneinander bestehen können; so sind Eis und Wasser bei 0^0 unter Atmosphärendruck, flüssiges Wasser und Wasserdampf von Atmosphärendruck bei 100^0 u. s. w. koexistent. Aendern wir den äusseren Druck bei konstant gehaltener Temperatur, oder die Temperatur bei konstant gehaltenem äusseren Drucke, so geht die Reaktion vollständig in dem einen oder anderen Sinne vor sich. Man ist also bezüglich dieser Gleichgewichtszustände vollkommen orientiert, wenn man die Abhängigkeit des Druckes, bei dem die betreffenden zwei Aggregatzustände nebeneinander beständig sind, von der Temperatur,

[1]) Abgesehen von sehr grossen Krümmungen, wo die Kapillarkräfte merklich zur Geltung kommen könnten. (Vgl. viertes Buch, Kap. III.)

d. h. die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom äusseren Druck und die Dampfspannungskurve des flüssigen oder festen Stoffes ermittelt.

Mit diesen Reaktionen mehr physikalischer steht nun eine Anzahl Reaktionen rein chemischer Natur in völliger Analogie, nämlich alle diejenigen, welche mit den obigen die Eigentümlichkeit gemein haben, dass bei isotherm verlaufender Reaktion jede der Phasen zwar ihre Masse, aber nicht ihre Zusammensetzung ändert. Bei allen derartigen Reaktionen gilt das gleiche wie bei obigen physikalischen; die sämtlichen Phasen des Systems sind bei gegebenem äusseren Drucke nur bei einem bestimmten Temperaturpunkte koexistent, und unter allen anderen Bedingungen geht die Reaktion vollständig, d. h. bis zum Verbrauch einer der Phasen, in dem einen oder anderen Sinne vor sich. Nach dem Vorgange von Roozeboom[1]), dessen vielseitige experimentelle Untersuchungen im höchsten Maasse zur Klärung der Fragen beigetragen haben, wollen wir ein derartiges Gleichgewicht ein „vollständiges heterogenes" nennen.

Ein vollständiges Gleichgewicht ist z. B. dasjenige zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten. Einer bestimmten Temperatur entspricht ein und nur ein Druck, bei welchem die drei im Sinne der Reaktionsgleichung aufeinander wirkenden Stoffe

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

nebeneinander existieren können. Denken wir uns das Calciumkarbonat auf dem Boden eines Zylinders befindlich, in welchem ein Stempel luftdicht schliessend verschiebbar ist, so wird, wenn wir das Volum durch Heben des Stempels vergrössern, die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts, und wenn wir das Volum durch Senken des Stempels verkleinern, im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links vor sich gehen. Nur bei einem bestimmten, von aussen auf den Stempel ausgeübten Druck, der sogenannten „Dissoziationsspannung", besteht Gleichgewicht; machen wir den äusseren Druck — immer bei konstant erhaltener Temperatur — nur ein Geringes kleiner, so geht die Reaktion von links nach rechts bis zum Verbrauch des Calciumkarbonats, also vollständig vor sich; machen wir den äusseren Druck um ein Geringes grösser, so erfolgt umgekehrt völlige Vereinigung der Kohlensäure mit dem Calciumoxyd im Sinne der Gleichung von rechts nach links. Keine der Phasen ändert, während die Reaktion unter konstant bleibendem Gleichgewichtsdruck und bei konstanter Temperatur vor sich geht, ihre Zusammensetzung, was die notwendige Vorbedingung dafür ist, dass eben die Reaktion überhaupt unter konstantem Gleichgewichtsdruck vor sich gehen kann.

Aus der Eigentümlichkeit derartiger Reaktionen, bei konstanter Temperatur ohne Veränderung der Zusammensetzung oder sonstigen Beschaffenheit der einzelnen Phasen, also nur unter Aenderung ihrer Gesamtmasse, vor sich zu gehen, folgt ganz allgemein, dass, da einer gegebenen Zusammensetzung nur ein einziger äusserer Druck ent-

[1]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas, seit 1884; Zeitschr. physik. Chem., seit 1888.

sprechen kann, zu jeder bestimmten Temperatur ein und nur ein Gleichgewichtsdruck gehört. Und damit ist der Weg, welcher bei experimenteller Untersuchung spezieller Fälle vollständiger Gleichgewichtszustände beschritten werden muss, klar vorgezeichnet; wir sind vollkommen über einen solchen orientiert, wenn wir für jede Temperatur den dazu gehörigen Druck, unter welchem die verschiedenen Phasen koexistent sind, und die Zusammensetzung der einzelnen Phasen ermitteln. Letztere bleibt zuweilen, wie es beim Systeme $CaCO_3 + CaO + CO_2$ der Fall war, bei Temperaturänderung selber ungeändert, häufig aber auch nicht. Betrachten wir etwa als Beispiel für letzteren Fall das Gleichgewicht zwischen einem festen Salze, seiner gesättigten wässerigen Lösung und Wasserdampf, wo auch als Kennzeichen des vollständigen Gleichgewichts die drei Phasen bei bestimmter Temperatur nur bei einem Druck, nämlich dem Dampfdrucke der gesättigten Lösung, koexistent sind und die isotherm verlaufende Reaktion (Verdampfen von Wasser und Ausfallen von Salz) keine Aenderung der Zusammensetzung einer der Phasen im Gefolge hat, wo aber mit der Temperatur infolge der veränderten Löslichkeit des Salzes die Zusammensetzung der flüssigen Phase (Lösung) variiert.

Da somit der Einfluss der Temperatur es ist, der beim vollständigen Gleichgewicht in erster Linie uns interessiert, so gehört die nähere Besprechung davon in die Thermochemie.

Phasen variabler Zusammensetzung. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn eine oder mehrere Phasen ihre Zusammensetzung ändern, während die Reaktion isotherm vor sich geht. Dann stellt sich bei einer Aenderung des äusseren Druckes im allgemeinen ein neuer Gleichgewichtszustand dadurch her, dass eine oder mehrere Phasen des Systems ihre Zusammensetzung wechseln.

Ein Beispiel veranschaulicht die Sache alsbald. Lassen wir reines Wasser gerade unter dem Drucke des gesättigten Dampfes sich verflüchtigen, so ändert, während die Reaktion (Verdampfung) vor sich geht, weder die flüssige noch die gasförmige Phase ihre Zusammensetzung. Machen wir den äusseren Druck ein wenig kleiner, so verdampft alles Wasser, erhöhen wir ihn, so kondensiert sich aller Dampf. Das wird sofort geändert, sobald im Wasser ein Salz aufgelöst wird, wodurch bekanntlich nach Maassgabe seiner Konzentration der Dampfdruck erniedrigt wird. Es sei ein bestimmtes Volum Wasserdampf mit der Lösung im Gleichgewicht; verringern wir nun den äusseren Druck ein wenig, so verdampft keineswegs alles Wasser, sondern nur ein bestimmter Bruchteil; denn infolge der Verdampfung steigt die Konzentration der Lösung, wodurch ihr Maximaldruck noch weiter heruntergedrückt wird, bis er auf den neuen, niedrigeren Wert des äusseren Druckes gesunken ist und sich so ein neuer Gleichgewichtszustand hergestellt hat. Steigert man aber die Konzentration so sehr, dass festes Salz ausfällt, so bleibt die Konzentration und somit auch der

Gleichgewichtsdruck konstant und letzterer nimmt bei weiterer Verdampfung nicht mehr zu.

Es hängt also der Gleichgewichtszustand bei Systemen, in welchen Phasen von variabler Zusammensetzung vorkommen, von dem Massenverhältnis der reagierenden Bestandteile in diesen Phasen ab, und es bietet sich die Aufgabe dar, diesen Einfluss zu formulieren. Im folgenden, wo wir von den einfachsten Gleichgewichtszuständen ausgehend zu komplizierteren an der Hand experimentell untersuchter Beispiele aufsteigen wollen, wird sich das einfache Resultat ergeben, dass ohne Einführung neuer Annahmen das Massenwirkungsgesetz sich auch auf die inhomogenen Systeme übertragen lässt. Wir werden zunächst den Fall behandeln, dass nur eine Phase variabler Zusammensetzung im Systeme vorkommt, und dann erst zu den komplizierteren übergehen, dass deren Zahl grösser als eins ist. Diese eine Phase kann nun entweder gasförmig oder flüssig sein; feste Stoffe (von Mischkrystallen abgesehen) ändern im Gegensatz zu den gasförmigen und flüssigen Phasen bei einer Verschiebung des Gleichgewichts ihre Zusammensetzung nicht und nehmen insofern, als sie aus diesem Grunde nur Phasen konstanter Zusammensetzung bilden können, eine exzeptionelle Stellung ein.

Gleichgewicht zwischen einer gasförmigen Phase und festen Stoffen. Sublimation. Nach dem Daltonschen Gesetz ist die Sublimationsspannung, d. h. der Partialdruck, unter welchem ein vergaster fester Stoff in einem Gase sich befindet, mit welchem er keine neuen Verbindungen eingeht, in maximo ebenso gross, wie wenn die Sublimation im Vakuum stattfände. Durch den Dampfdruck des betreffenden festen Stoffes und die Menge fremder Gase, die zugegen sind, ist also die Zusammensetzung der gasförmigen Phase vollkommen bestimmt.

Dissoziation eines festen Stoffes, der nur ein Gas liefert. Dieser Fall erledigt sich in der gleichen Weise wie der obige; auch hier entspricht jeder Temperatur eine bestimmte Maximaltension („Dissoziationsspannung") des durch die Dissoziation entstandenen Gases, welche durch Gegenwart indifferenter Gase nicht geändert wird. Von dem Massenverhältnis der festen Körper, die an der Reaktion teilnehmen, ist die Dissoziationsspannung ebenfalls unabhängig.

Das klassische Beispiel für diesen Fall ist die von Debray (1867) in ihrer Gesetzmässigkeit erkannte Dissoziation des kohlensauren Kalkes:

$$\underset{\text{fest}}{CaCO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{fest}}{CaO} + \underset{\text{gasf.}}{CO_2}$$

Vor einigen Jahren sind die Dissoziationsspannungen dieses Systems mit grosser Genauigkeit von Le Chatelier[1]) gemessen worden, welcher

[1]) Compt. rend. **102.** 1243 (1886).

bei der Temperaturmessung sich einer aus Platin-Platinrhodium kombinierten Thermokette bediente.

Dissoziationsspannung des kohlensauren Kalks.

t	p	t	p
547°	27 mm Hg	745°	289 mm Hg
610	46 „ „	810	678 „ „
625	56 „ „	812	753 „ „
740	255 „ „	865	1333 „ „

Die Erscheinung, dass ebenso wie der Maximaldruck gesättigter Dämpfe, so auch die Dissoziationsspannung mit der Temperatur rapide anwächst, scheint ganz allgemein zu sein, wie denn überhaupt zwischen beiden Phänomenen sehr grosse Analogie besteht.

Von dem Verhältnis zwischen der Menge des festen Karbonats und der des Calciumoxyds ist die Dissoziationsspannung unabhängig, wie es sich auch sofort ergibt, wenn wir den S. 459 aufgestellten allgemeinen Satz auf das betrachtete System anwenden. Man drückt dies gewöhnlich so aus, dass die aktive Masse fester Körper bei ihrer Beteiligung an einem chemischen Gleichgewichtszustand konstant ist (Guldberg und Waage, Horstmann).

Die Erklärung dieses Verhaltens vom Standpunkte der kinetischen Molekulartheorie bietet bei oberflächlicher Betrachtung Schwierigkeiten. Man könnte nämlich zu der Annahme neigen, dass umsomehr CO_2-Moleküle von der Mischung festen Karbonats und Oxyds aufgefangen und festgehalten werden, je mehr die relative Menge des Oxydes zunimmt, und dass umsoweniger CO_2-Moleküle ausgesandt werden, je mehr die Menge des Karbonats abnimmt; hieraus aber würde sich ein Einfluss des Massenverhältnisses auf die Dissoziationsspannung ergeben, was sowohl dem oben erwähnten allgemeinen Satze wie auch der Erfahrung widerstreitet.

Wir haben bereits S. 460 eine allgemeine molekulartheoretische Betrachtung angestellt, wonach die Mengenverhältnisse der Phasen ohne Einfluss auf das Gleichgewicht sein müssen; es sei aber doch noch eine Betrachtungsweise kurz angedeutet, welche die Konstanz der Dissoziationsspannung leicht und ungezwungen erklärt. Das Calciumoxyd wie das Karbonat müssen sicherlich eine gewisse Dampftension oder richtiger Sublimationstension besitzen, worunter wir den Partialdruck der Molekülgattungen CaO bezw. $CaCO_3$ in einem Gasraume verstehen, der mit Oxyd bezw. Karbonat in Berührung sich befindet. Diese Sublimationsspannungen sind nun aber unabhängig von der Gegenwart fremder Gase; sie bleiben also ungeändert, wenn Oxyd und Karbonat gleichzeitig zugegen sind. Die Grösse dieser Spannungen kennen wir nicht, weil sie infolge ihrer Kleinheit einer direkten Messung sich entziehen.

In dem Dampfraum, welcher mit den beiden festen Stoffen in Berührung ist, sind also die drei Molekülgattungen $CaCO_3$, CaO und CO_2 vorhanden, und zwischen ihnen wird sich bezüglich der Reaktion

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

ein Gleichgewichtszustand herstellen, auf welchen wir direkt das Gesetz der chemischen Massenwirkung anwenden können. Bezeichnen π_1 und π_2 die Sublimationsspannungen von Oxyd und Karbonat und p den Dampfdruck der Kohlensäure (welcher wegen der Kleinheit der Werte von π_1 und π_2 vom Dampfdrucke des gesamten Systems, d. h. der Dissoziationsspannung nicht merklich verschieden ist), so folgt aus dem Gesetze der Massenwirkung

$$K\pi_2 = p\pi_1,$$

worin K die Dissoziationskonstante der gasförmigen $CaCO_3$-Moleküle bedeutet. Da nun π_1 und π_2 von der Menge des festen Stoffes unabhängig sind, so muss auch p, d. h. die Dissoziationsspannung bei gegebener Temperatur konstant sein; wohl aber wird sie mit der Temperatur variieren, weil dies von K sowohl wie von π_1 und π_2 gilt.

Molekulartheoretisch gedacht liegt diesem Beweise die Auffassung zu Grunde, dass die Reaktion ausschliesslich in der gasförmigen Phase vor sich geht und dass die festen Stoffe sich an ihr nach vorhergegangener Sublimation beteiligen; diese Auffassung führt zur Konstanz der Dissoziationsspannung als einer unmittelbaren Konsequenz, ohne jedoch anderseits eine notwendige Bedingung für ihre Ableitung zu sein[1]).

Zu den Dissoziationserscheinungen fester Stoffe gehört ferner die Wasserabgabe kristallwasserhaltiger Salze infolge von Temperatursteigerung, welche von Mitscherlich, Debray, G. Wiedemann, Pareau, Müller-Erzbach u. a. eingehend untersucht wurde. Auch hier ist die Zersetzungsspannung bei gegebener Temperatur konstant und steigt mit der Temperatur stark an; nur findet man hier häufig stufenweise Dissoziation, d. h. die Salze verlieren nicht ihr gesamtes Wasser mit konstanter Spannung, sondern es lassen sich mehrere Stufen nachweisen, indem die verschiedenen Wassermoleküle mit sprungweise veränderlicher Spannung verdampfen. So werden z. B. beim Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5H_2O$) die ersten 2 Moleküle H_2O mit konstanter, die folgenden 2 zwar ebenfalls mit konstanter, aber erheblich niedrigerer Spannung und schliesslich das letzte Wassermolekül mit der kleinsten Spannung abgegeben, so dass also die Dissoziation in den drei Stufen

$$\begin{aligned} &\text{I.} \quad CuSO_4.5H_2O = CuSO_4.3H_2O + 2H_2O \\ &\text{II.} \quad CuSO_4.3H_2O = CuSO_4.H_2O + 2H_2O \\ &\text{III.} \quad CuSO_4.H_2O = CuSO_4 + H_2O \end{aligned}$$

[1]) Die Betrachtungen von Horstmann, Zeitschr. physik. Chem. **6**. 1 (1890), welcher das gleiche Resultat vom Standpunkte der Theorie der „festen Lösungen" erhält, stehen mit den obigen in keinem Widerspruch.

erfolgt, wo dann natürlich jede einzelne Dissoziation ihre eigene Maximalspannung besitzt. Eine einfache und sichere Methode der Bestimmung der verschiedenen Hydratationsstufen verdankt man Müller-Erzbach[1]). Dass eine durchaus diskontinuierliche Aenderung der letzteren erfolgt, ist sehr scharf durch die Versuche von Andreae[2]) erwiesen worden. — Aehnlich wie die kristallwasserhaltigen Salze verhalten sich auch die Ammoniakverbindungen der Metallchloride (Isambert [1868], Horstmann [1876]).

Dass auch Mischkristalle, die mit Wasser kristallisieren, eine vom Wassergehalt innerhalb gewisser Grenzen unabhängige Dampfspannung besitzen, hat R. Hollmann (Zeitschr. physik. Chem. **37.** 193, 1901) gezeigt. Ausserdem ergab sich, dass kleine Mengen einer isomorphen Beimischung die Dampfspannung des Kristalls in allen Fällen erniedrigen. Von hohem Interesse ist der Befund, dass sich auch Doppelsalze wie ein einheitlicher Kristall verhalten; untersucht man daher den Spannungsverlauf einer in allen Verhältnissen herstellbaren isomorphen Mischung zweier Salzhydrate, so weist die Dampfspannungskurve an der Stelle, wo ein reines Doppelsalz vorliegt, eine Spitze auf. Es ist dies der einzige bisher bekannte Weg zur Entscheidung der Frage, ob in einer vollständigen isomorphen Mischungsreihe (S. 121) ein Doppelsalz vorhanden ist.

Bildung eines Gases aus mehreren festen Stoffen. Auch hier lässt es sich durch die gleichen Ueberlegungen wie oben nachweisen, dass jeder Temperatur ein bestimmter „Entwicklungsdruck" entspricht, welcher von den Gewichtsverhältnissen der festen Stoffe unabhängig ist. In der Tat konstatierte Isambert[3]), dass Ammoniak aus Bleioxyd und Chlorammonium im Sinne der Gleichung

$$PbO + NH_4Cl = NH_3 + Pb(OH)Cl$$

sich bei den daneben stehenden Temperaturen unter folgenden Maximaldrucken entwickelt:

t	Druck		
17,5°	296	mm	Quecksilber
27,0°	420	„	„
36,3°	599	„	„
48,9°	926	„	„

Bei ca. 42° ist die Maximaltension dem Luftdrucke gleich; es ist dieser Punkt also gleichsam der „Siedepunkt" des Systems.

Ein weiteres interessantes Beispiel zum vorliegenden Falle hat Rothmund[4]) erbracht; auch bei der Bildung des Calciumkarbids im Sinne der Gleichung

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

entsteht aus lauter festen Stoffen ein einziges Gas, welches bei gegebener Temperatur nur bei einem ganz bestimmten Drucke mit dem System im Gleichgewichte sein kann. In der Tat konnte gezeigt

---

[1]) Vgl. darüber besonders Zeitschr. physik. Chem. **19.** 135 (1896).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **7.** 241 (1891).
[3]) Compt. rend. **102.** 1313 (1886).
[4]) Gött. Nachr. 1901 Heft 3.

werden, dass oberhalb 1620° sich stürmisch Kohlenoxyd unter Bildung von Karbid entwickelt, dass aber umgekehrt unterhalb dieser Temperatur Kohlenoxyd von Atmosphärendruck Calciumkarbid vollkommen in Kalk und Kohle zu zersetzen vermag.

Dissoziation eines festen Stoffes, der mehrere Gase liefert. Verflüchtigt sich ein fester Stoff unter gleichzeitiger, mehr oder weniger vollständiger Dissoziation, so kommt ihm bei einer bestimmten Temperatur ebenfalls eine bestimmte Dissoziationsspannung zu, die bei Gegenwart eines indifferenten Stoffes ebenso gross wie im Vakuum ist. Allein der Fall, dass eines der entstandenen gasförmigen Zersetzungsprodukte im Ueberschuss zugegen ist, verlangt eine gesonderte Behandlung. So hat Ammoniumhydrosulfid bei jeder Temperatur einen bestimmten Dampfdruck; das über ihm lagernde Gasgemisch ist jedoch, wie aus seiner Dampfdichte gefolgert werden muss, fast vollständig in Ammoniak und Schwefelwasserstoff gespalten, d. h. bei der Sublimation geht die Reaktion

$$NH_4SH \rightleftarrows NH_3 + H_2S$$

vor sich. Bei 25,1° betrug die Dissoziationsspannung der Gase ohne Ueberschuss der Zersetzungsprodukte 501 mm; es waren also die Partialdrucke der beiden Gase NH_3 und H_2S einander gleich, nämlich jeder = 250,5 mm. Als nun das eine oder das andere der beiden Gase im Ueberschuss zugegen war, ergaben sich im Gleichgewichtszustande folgende Werte[1]) für die Partialdrucke der beiden Gase:

NH_3 p_1	H_2S p_2	$p_1 p_2$
208	294	60700
138	458	63200
417	146	60800
453	143	64800
	Mittel	62400

Wie ersichtlich, ist der Partialdruck desjenigen Gases, welches nicht im Ueberschuss zugegen ist, verkleinert durch die Gegenwart des anderen, d. h. die Dissoziationsspannung ist gesunken. Dies Resultat lässt sich in folgender Weise theoretisch ableiten.

In dem Dampfe des Ammoniumhydrosulfids sind, wenn auch vielleicht nur in sehr geringer Anzahl, neben den zersetzten noch unzersetzte Moleküle von Ammoniumhydrosulfid enthalten, deren Partialdruck π betragen möge; dann können wir auf die gasförmige Phase die Gleichung der Dissoziationsisotherme anwenden, wonach

[1]) Isambert, Compt. rend. **92.** 919, **93.** 731 (1881), **94.** 958 (1882).

$$K\pi = p_1 p_2$$

sein muss. Nun wird aber nach dem Daltonschen Gesetze bei konstanter Temperatur die Dampfspannung π der unzersetzten Ammoniumhydrosulfidmoleküle konstant sein, und das gleiche gilt nach obiger Formel vom Produkte $p_1 p_2$. Für den Fall $p_1 = p_2$ (kein Ueberschuss der Zersetzungsprodukte) erhalten wir

$$K\pi = p_1 p_2 = \frac{P^2}{4},$$

wenn wir mit P die Dissoziationsspannung bezeichnen. Diese Gleichung finden wir in der Tat durch obige Tabelle bestätigt; der Wert von $p_1 p_2$ schwankt unregelmässig und der Mittelwert 62400 kommt demjenigen für $\frac{P^2}{4} = \frac{501^2}{4} = 62700$ genügend nahe.

Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Ammoniumkarbaminat, einem von Horstmann[1]), dem wir die erste Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf die Dissoziation fester Verbindungen und damit gleichzeitig eine der auffallendsten Bestätigungen desselben verdanken, studierten Stoffe. Derselbe zerfällt bei Sublimation fast vollständig im Sinne der Gleichung

$$NH_4\text{-}O\text{-}CONH_2 \rightleftarrows 2NH_3 + CO_2.$$

Bezeichnen wir den Partialdruck des Ammoniaks mit p_1, denjenigen der Kohlensäure mit p_2, so liefert die Anwendung der Gleichung der Dissoziationsisotherme die Beziehung

$$K\pi = p_1^2 p_2;$$

darin bedeutet K die Dissoziationskonstante der gasförmigen Ammoniumkarbaminatmoleküle und π ihren Partialdruck. Da nun letzterer bei Gegenwart des festen Salzes für eine gegebene Temperatur konstant ist, so muss es auch die rechte Seite obiger Gleichung sein, und da π wegen des fast vollständigen Zerfalles des Ammoniumkarbaminats einen gegen die Gesamtspannung verschwindenden Wert besitzt, so wird

$$p_1^2 p_2 = \frac{4P^3}{27},$$

wenn P die Dissoziationsspannung bei der betreffenden Temperatur ohne Ueberschuss der Zersetzungsprodukte, und somit $^2/_3$ P den Partialdruck des Ammoniaks und $^1/_3$ P denjenigen der Kohlensäure bezeichnet. Zusatz von NH_3 muss also die Dissoziationsspannung viel beträchtlicher als ein solcher von CO_2 herunterdrücken. Obige Formel fanden Horstmann und später Isambert[2]) gut bestätigt.

Reaktion zwischen beliebig vielen Gasen und festen Körpern. Dieser allgemeine Fall erledigt sich nach dem Früheren ohne Zuziehung neuer Annahmen. Es mögen ν_1 Moleküle des festen Körpers a_1, ν_2

[1]) Lieb. Ann. **187.** 48 (1877).
[2]) Compt. rend. **93.** 731 (1881), **97.** 1212 (1883).

Moleküle des festen Körpers a_2 u. s. w. zusammentreten mit n_1 Molekülen des Gases A_1, n_2 Molekülen des Gases A_2 u. s. w., um ν_1' Moleküle des festen Körpers a_1', ν_2' Moleküle des festen Körpers a_2' u. s. w. und n_1' Moleküle des Gases A_1', n_2' Moleküle des Gases A_2' u. s. w. zu bilden. Die Reaktion gehe also nach dem ganz allgemeinen Schema vor sich:

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + .. + n_1 A_1 + n_2 A_2 + .. \rightleftarrows \nu_1' a_1' + \nu_2' a_2' + .. + n_1' A_1' + n_2' A_2' + ..$$

Die Partialdrucke der reagierenden Gase mögen wie früher p_1, p_2 . . p_1', p_2' . . betragen; die Moleküle der festen Stoffe a_1, a_2 . . a_1', a_2' . . werden nun sicherlich, wenn auch unter Umständen nur in äusserst minimaler Menge, im gasförmigen Systeme vorhanden sein, weil schliesslich jeder feste Stoff einen gewissen Dampfdruck besitzen wird; es möge letzterer für die festen Stoffe π_1, π_2 . . π_1', π_2' . . betragen. Die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf das gasförmige System liefert nun die Bedingung

$$k\pi_1^{\nu_1}\pi_2^{\nu_2}\ldots p_1^{n_1}p_2^{n_2}\ldots = k'\pi_1'^{\nu_1'}\pi_2'^{\nu_2'}\ldots p_1'^{n_1'}p_2'^{n_2'}\ldots,$$

worin k und k' die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten. Beachten wir nun, dass die Dampfdrucke der festen Körper nach dem Daltonschen Gesetz von der Gegenwart anderer Gase unabhängig sind, also bei konstanter Temperatur konstant bleiben, so können wir obige Gleichung auf die Form

$$K p_1^{n_1} p_2^{n_2} .. = p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} ..$$

bringen, worin K eine Konstante bedeutet, die wir wiederum die Gleichgewichtskonstante nennen wollen. Wir gelangen so zu dem einfachen Resultate, dass wir bei Ansatz der Gleichgewichtsbedingung zwischen aufeinander reagierenden Gasen bei Gegenwart fester Körper einfach wie früher zu verfahren und nur diejenigen Molekülgattungen fortzulassen haben, die gleichzeitig in fester Form zugegen sind. Guldberg und Waage drückten, wie schon erwähnt, dies Resultat in der Weise aus: die aktive Masse eines festen Stoffes ist konstant.

Als Beispiel betrachten wir die von Deville[1]) untersuchte Reaktion

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2;$$

bei Einwirkung von Wasserdampf vom Drucke p auf Eisen bei hoher Temperatur erreicht die Reaktion ihr Ende, wenn der Partialdruck p' des gebildeten Wasserstoffs eine bestimmte Grösse erreicht hat; die Anwendung obiger allgemeinen Gleichung führt zu der Beziehung, dass p^4 und p'^4, oder demgemäss auch p und p' selber einander proportional sein müssen. In der Tat fand Deville in einem Versuche, dass bei einem Drucke des Wasserdampfes von 4,6 und 10,1 mm derjenige des entwickelten Wasserstoffes bis auf 25,8 und 57,9 mm anstieg; das Verhältnis beträgt in diesen Fällen 0,178 und 0,174, eine in Anbetracht der ausserordentlichen Schwierigkeit, welche die Durch-

[1]) Lieb. Ann. 157. 76 (1870).

führung dieser Versuche bot, mehr als genügende Uebereinstimmung. Die Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 440°; bei den Versuchen wurde der Druck des Wasserdampfes einfach in der Weise konstant erhalten, dass ein fein verteiltes Eisen enthaltendes Rohr mit einer Retorte kommunizierte, die Wasser enthielt, welches einmal auf 0°, das zweite Mal auf 11,5° konstant erhalten wurde; der Druck des Wasserdampfes im Apparate ist dann gleich den Dampftensionen des Wassers bei diesen Temperaturen, nämlich 4,6 und 10,1 mm. Der Partialdruck des entwickelten Wasserstoffs wurde manometrisch gemessen. Andere Versuchsreihen zeigen jedoch noch zu erklärende Abweichungen.

Zurückführung des vorstehenden allgemeinen Falles auf Sublimation und Dissoziation. Wenn beliebig viele Körper mit einer gasförmigen Phase reagieren, so können wir uns allgemein, wie schon S. 465 an dem speziellen Falle der Dissoziation des Calciumkarbonats gezeigt, die Reaktion in der Weise sich abspielend denken, dass die festen Körper zunächst sublimieren und alsdann als Gase mit einander in Reaktion treten. Die Reaktion in der gasförmigen Phase können wir aber in der Weise vor sich gehend uns denken, dass zunächst eine Dissoziation der reagierenden Molekülgattungen in einfachere Komponenten stattfindet, welche dann zu neuen Molekülen zusammentreten können.

Dadurch ist aber der betreffende chemische Prozess auf Sublimationen und Dissoziationen zurückgeführt, und wir können offenbar jeden noch so komplizierten Fall vollkommen berechnen, wenn wir die Sublimationsspannungen und Dissoziationskoeffizienten aller reagierenden Molekülgattungen kennen. Eine wichtige Aufgabe der künftigen chemischen Forschung wird also darin bestehen, diese Grössen für möglichst zahlreiche Fälle zu bestimmen oder womöglich allgemeine Regeln für ihre Berechnung aufzufinden.

Einige Anwendungen mögen das Gesagte erläutern. Salmiak hat bei gewöhnlichen Temperaturen eine ausserordentlich kleine Sublimationsspannung, die wahrscheinlich kaum nach tausendstel Millimeter Quecksilber misst; im Gleichgewichte mit festem Salmiak befindet sich in der gasförmigen Phase Ammoniak und Chlorwasserstoff, und das Produkt der Partialdrucke dieser beiden Gase ist bei konstanter Temperatur konstant. Verkleinern wir nun durch irgend ein Mittel etwa den Partialdruck des Chlorwasserstoffs, so muss derjenige des Ammoniaks wachsen, und machen wir den Partialdruck des Chlorwasserstoffs ungeheuer klein, so muss sogar derjenige des Ammoniaks sehr beträchtlich werden. Fügen wir zu Salmiak festen Kalk, so wird der Chlorwasserstoff äusserst weitgehend absorbiert und es muss daher der Partialdruck des Ammoniaks steigen, weil ja das Produkt der Partialdrucke von Chlorwasserstoff und Ammoniak konstant bleiben muss, solange fester Salmiak zugegen ist. Tatsächlich entweicht ja auch aus einem Gemische von Salmiak und Kalk Ammoniak schon bei Zimmertemperatur

mit nicht unbeträchtlichem Partialdrucke, und es ist gewiss bemerkenswert, dass man sehr kleine Sublimationsdrucke von bei der Vergasung sich dissoziierenden Körpern auf relativ erhebliche Werte bringen kann, wenn man für eine möglichst weitgehende Absorption einer der Komponenten sorgt. Mischt man Salmiak mit Phosphorsäureanhydrid, so wird umgekehrt der Druck des Ammoniaks ausserordentlich klein gemacht, und es entweicht daher stürmisch Salzsäure. — Die Entwicklung von Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk durch Säuren können wir uns im Sinne obiger Betrachtungen so vorstellen, dass der Partialdruck des Calciumoxyds in der gasförmigen Phase ungeheuer herabgesetzt und so der der Kohlensäure ungeheuer gesteigert wird, weil bei Gegenwart von festem Calciumkarbonat in der gasförmigen Phase das Produkt der Partialdrucke von CO_2 und CaO konstant sein muss. — Quecksilbersalze sind bei niederen Temperaturen nur äusserst wenig flüchtig; bringen wir aber Kupferspähne hinzu, so wird das negative Radikal des Quecksilbersalzes gebunden und der Partialdruck des Quecksilberdampfes daher auf solche Werte gebracht, dass schon bei mässiger Erwärmung genügend Quecksilber entweicht, um darauf einen analytischen Nachweis des Quecksilbers gründen zu können.

Die obigen Betrachtungen zeigen zugleich einen Weg, um auf Umwegen Sublimationsspannungen selbst von ungeheuer kleinen Beträgen zu bestimmen.

Gleichgewicht zwischen einer flüssigen Phase und festen Stoffen. Löslichkeit fester Stoffe. Der Besprechung der einzelnen Fälle, in welchen sich feste Stoffe mit einer Flüssigkeit (Lösung) im Gleichgewicht befinden, sei die allgemeine Bemerkung vorangeschickt, dass wir hier durchweg analoge Verhältnisse antreffen werden wie bei Gleichgewichten zwischen einer gasförmigen Phase und festen Stoffen. So ist die Auflösung eines festen Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel ein Vorgang, welcher mit der Sublimation die allergrösste Aehnlichkeit besitzt; in beiden Fällen findet der Vorgang sein Ende, wenn der Expansionskraft des verdampfenden oder sich lösenden Stoffes durch den Gasdruck der verflüchtigten oder durch den osmotischen Druck der gelösten Moleküle das Gleichgewicht gehalten wird, und wir setzten aus diesem Grunde bereits früher (S. 147) den osmotischen Druck der gesättigten Lösung gleich der „Lösungstension" des betreffenden Stoffes, um die Analogie zur Dampftension oder Sublimationsspannung deutlich hervortreten zu lassen.

Die Löslichkeit variiert mit der Natur des betreffenden Stoffes, so dass von einer Aenderung seiner chemischen Zusammensetzung oder physikalischen Eigenschaften (wie z. B. Kristallgestalt) auch jene stets mehr oder weniger betroffen sind; es haben daher z. B. auch die verschiedenen festen Hydrate eines Salzes im allgemeinen verschiedene Löslichkeit. Bei Löslichkeitsbestimmungen muss deshalb stets auf die Beschaffenheit des festen Stoffes geachtet werden, welcher sich mit der Lösung im Gleichgewichte befindet. Ausserdem hängt die Löslichkeit

von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur ab; meistens, aber nicht immer, steigt sie mit der Temperatur.

Die Analogie zwischen der Auflösung und Sublimation bezw. Dissoziation fester Stoffe zeigt sich nun auch deutlich ausgesprochen, was den Einfluss fremden Zusatzes betrifft. Ebensowenig wie die Sublimationsspannung bei Gegenwart fremder indifferenter Gase sich ändert, wird die Löslichkeit eines festen Stoffes durch Zusatz eines zweiten (in nicht zu grosser Menge) beeinflusst, wofern der hinzugefügte fremde Stoff nicht chemisch auf jenen einwirkt.

Wir werden nun auch im folgenden, wie schon früher, hauptsächlich verdünnte Lösungen ins Auge fassen, deren Gesetze bisher fast ausschliesslich Gegenstand der Untersuchung gewesen sind, also uns vorwiegend mit dem Verhalten wenig löslicher Substanzen beschäftigen. Bei grösseren Konzentrationen, mit welchen eine weitgehende Aenderung der ganzen Natur (und demgemäss auch des Lösungsvermögens) der Flüssigkeit verknüpft ist, können dann die unten abgeleiteten Gesetze beträchtliche Modifikationen erfahren, die jedoch selten so weit gehen dürften, dass jene nicht wenigstens zur ersten Orientierung dienen könnten. Die besonderen „spezifischen" Einflüsse, welche hier hinzutreten und die einfachen Gesetzmässigkeiten der verdünnten Lösungen verwischen, sind von höchstem Interesse und verdienen ein eingehendes Studium; doch erst in neuerer Zeit sind die ersten diesbezüglichen zielbewussten Schritte gemacht worden.

Die Löslichkeit hängt, wie oben schon betont, sehr stark von der Natur des Lösungsmittels ab; wir wollen diesen Einfluss als „Natur des Mediums" bezeichnen, näheres darüber ist noch nicht bekannt. Wenn wir nun zu einem Lösungsmittel eine fremde Substanz hinzufügen, so wird, wenn letztere nur in sehr geringer Menge zugesetzt wird, die Natur des Mediums sich nicht ändern, d. h. eine verdünnte Lösung einer beliebigen Substanz hat die gleiche lösende Wirkung wie das reine Lösungsmittel. Wohl aber wird mit wachsender Konzentration der zugesetzten Substanz sich die Natur des Mediums ändern und zwar geschieht dies nach den bisherigen Erfahrungen ziemlich rasch, d. h. mit einer höheren Potenz (z. B. der zweiten) der Konzentration des hinzugesetzten Bestandteils. Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Rohrzucker Alkohol, so wird er gefällt, weil er in dem neu entstandenen Medium sehr viel weniger löslich ist.

Nach neueren Untersuchungen (vgl. besonders Roth, Zeitschr. physik. Chem. **24.** 114, 1897; Rothmund, ibid. **33.** 401, 1900; W. Biltz, ibid. **43.** 41, 1903) wird die lösende Wirkung des Wassers in der Regel merklich durch Zusatz von Elektrolyten verringert; es dürfte dies nach aller Wahrscheinlichkeit damit zusammenhängen, dass nach S. 382 auch die Dichte des Wassers erheblich durch Gegenwart freier Ionen im Wasser beeinflusst wird.

Ein schönes Beispiel über den Einfluss der Natur des Mediums haben die Versuche von Villard über die lösende Wirkung komprimierter Gase gebracht (Journ. de phys. [3] **5.** 453, 1896; ref. Zeitschr. physik. Chem. **23.** 373, 1897). In einem Vakuum oder einem verdünnten indifferenten Gase löst sich jeder feste oder flüssige Stoff seinem Dampfdruck entsprechend auf; wird das indifferente Gas

aber stark (z. B. auf 100 Atm.) komprimiert, so treten spezifische Lösungserscheinungen auf. Brom verdampft z. B. in einer Atmosphäre von komprimiertem Sauerstoff in viel grösseren Mengen als im Vakuum; eine sehr viel schwächere lösende Wirkung besitzt komprimierter Wasserstoff.

Löslichkeit von Hydraten. Für die Löslichkeit kristallwasserhaltiger Salze in Wasser lässt sich hingegen ein Einfluss fremden Zusatzes theoretisch vorhersehen, auch wenn dieser Zusatz zu gering ist, um die Natur des Mediums zu ändern. Auf die thermodynamische Berechnung dieses Einflusses soll hier nicht eingegangen werden; von vornherein ist aber ersichtlich, dass das im sich lösenden Hydrat enthaltene Wasser vom Lösungsmittel um so leichter aufgenommen und daher um so stärker gelöst wird, je niedriger die Dampfspannung des lösenden Wassers ist, dass also mit anderen Worten die Löslichkeit eines Hydrates im Wasser durch einen fremden Zusatz um so mehr anwachsen wird, je mehr derselbe die Dampfspannung des Wassers verkleinert. Wegen weiterer Einzelheiten vergleiche die eingehende theoretische und experimentelle Untersuchung von H. Goldschmidt[1]).

Gleichgewicht zwischen festen Stoffen und Lösungen. Dieser Fall ist offenbar ganz so zu behandeln wie das Gleichgewicht zwischen festen Körpern und einer gasförmigen Phase. Die Konzentration jeder Molekülgattung, die in fester Form zugegen ist, bleibt bei einer Verschiebung des Gleichgewichts konstant, und für die homogene Lösung gilt das Gesetz der chemischen Massenwirkung, wie wir es schon im vorigen Kapitel angewandt haben.

Der einfachste hierher gehörige Fall ist die Dissoziation bei der Auflösung, die wir bei Traubensäure und vielen anderen racemischen Verbindungen, welche bei der Auflösung in die Rechts- und Linksmodifikation sich spalten, ferner bei vielen Doppelsalzen oder kristallwasserhaltigen Salzen, die in ihre Komponenten (die beiden Einzelsalze oder Salz und Wasser) zerfallen, und besonders häufig bei der Auflösung von Salzen finden, die in ihre Ionen sich dissoziieren.

Die Gleichungen für diesen Fall ergeben sich folgendermaassen[2]). Sei u die Konzentration des nicht dissoziierten Bestandteiles, so ist

$$u = \text{konst.};$$

sind in der Lösung u_1 und u_2 die Konzentrationen der beiden Komponenten, in die die feste Verbindung bei der Auflösung sich spaltet, so folgt aus der Gleichung der Dissoziationsisotherme

$$Ku = u_1 u_2.$$

Solange der sich dissoziierende Stoff in fester Form auf dem Boden liegt, oder wie man sich kurz ausdrückt, als „Bodenkörper" fungiert, bleibt, wie erwähnt, u konstant, und es ist daher auch

$$u_1 u_2 = \text{konst.}$$

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17. 145 (1895).
[2]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 4. 372 (1889).

Wir finden hier also dieselben Gleichungen wieder, wie sie nach S. 467 für die Dissoziation des Ammoniumsulfhydrats galten.

Eine Anwendung vorstehender Gleichungen hat eine von R. Behrend[1]) durchgeführte Untersuchung geliefert. Bringt man in Alkohol Anthrazen und Pikrinsäure zusammen, so bildet sich nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH = (C_{14}H_{10}) \cdot (C_6H_2[NO_2]_3OH)$$

Anthrazenpikrat, wie aus einer deutlichen Rotfärbung der Lösung auch dem Auge sichtbar wird; doch bildet sich die Verbindung nur zum kleineren Teile, d. h. sie ist in der Lösung weitgehend dissoziiert.

Es wurde nun zunächst die Löslichkeit des Anthrazens und der Pikrinsäure bestimmt, die sich zu 0,176 bezw. 7,452 g in 100 Teilen Lösung bei 25° ergaben. Sodann wurden eine Reihe Lösungen wechselnder Zusammensetzung analysiert, welche teils Anthrazen, teils Anthrazenpikrat als Bodenkörper enthielten; die Resultate dieser Bestimmungen enthält nachfolgende Tabelle:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Anthrazen a	0,190	0,206	0,215	0,228	0,236	0,202	0,180	0,162	0,151	0,149
Pikrinsäure p	1,017	2,071	2,673	3,233	3,469	3,994	5,087	5,843	6,727	7,511
Anthrazen diss. u_1	0,176	0,176	0,176	0,176	0,183	0,149	0,127	0,109	0,098	0,096
Pikrinsäure diss. u_2	0,999	2,032	2,623	3,166	3,401	3,926	5,019	5,775	6,659	7,443
Pikrat u	0,032	0,069	0,089	0,119	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121
$\frac{u_1 \cdot u_2}{u}$	5,5	5,2	5,2	4,7	5,1	4,8	5,3	5,2	5,4	5,9

a und p sind die Mengen beider Komponenten, die teils in freiem Zustande, teils gebunden an die andere Komponente in Lösung sich befanden. In Lösung 1—4 war Anthrazen, in Lösung 6—9 Anthrazenpikrat Bodenkörper; 5 war an beiden Körpern, 10 an Pikrat und Pikrinsäure gesättigt.

Lösungen 1—4 enthalten sämtlich mehr Anthrazen, als der Löslichkeit des Anthrazens (0,176) entspricht; der Ueberschuss muss in der Form des Pikrats in Lösung sein, welche Menge in der fünften Reihe berechnet ist. Subtrahiert man die in der Form von Pikrat vorhandene (dem erwähnten Ueberschuss äquivalente) Pikrinsäuremenge

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **15.** 183 (1894).

von p, so resultieren die in der vierten Horizontalreihe berechneten Werte von u_2.

Lösung 5 ist sowohl an Anthrazen wie an Pikrat gesättigt; die hierin vorhandene Pikratmenge, die also 0,236 — 0,176 = 0,060 g Anthrazen äquivalent ist und daher $0{,}060 \frac{229+178}{178} = 0{,}137$ (229 und 178 die Molekulargewichte von Pikrinsäure und Anthrazen) beträgt, gibt die Menge nicht dissoziierten Pikrats, die in allen Lösungen vorhanden sein muss, welche festes Pikrat als Bodenkörper enthalten. Dieselbe Grösse können wir aber auch aus Lösung 10 berechnen, die an Pikrinsäure und Pikrat gesättigt ist und 7,511 — 7,452 = 0,059 Pikrinsäure mehr enthält, als der Löslichkeit der Pikrinsäure entspricht. Auch diese Menge kann nur als Pikrat vorhanden sein, und wir finden so für die Menge nicht dissoziierten Pikrats $0{,}059 \frac{229+178}{229} = 0{,}105$. Das Mittel beider Bestimmungen (0,137 und 0,105) beträgt 0,121, welche Grösse wir als u in den Lösungen 5—10 verzeichnet finden, die Pikrat als Bodenkörper enthalten. u_1 berechnet sich für diese Lösungen natürlich einfach in der Weise, dass man von der insgesamt vorhandenen Menge Anthrazen die als Pikrat vorhandene, u äquivalente Menge Anthrazen abzieht, und ebenso ergibt sich u_2.

Die Theorie verlangt für alle Lösungen die Gültigkeit der Gleichung

$$K = \frac{u_1 u_2}{u};$$

in der Tat ist dieser Ausdruck konstant, soweit es die Beobachtungsfehler gestatten. Für die Lösungen 5—10 ist wegen Konstanz von u

$$u_1 u_2 = \text{konst.},$$

für die Lösungen 1—5 wegen Konstanz von u_1

$$\frac{u_2}{u} = \text{konst.}$$

Dampfen wir eine alkoholische Lösung ein, die Anthrazen und Pikrinsäure enthält, so wird je nach dem Mengenverhältnis Anthrazen, Pikrat oder Pikrinsäure ausfallen, und zwar wird diejenige Molekülgattung in fester Form sich abscheiden, deren Löslichkeitsgrenze überschritten ist. Nehmen wir etwa an, die Lösung enthielte beide Komponenten in ungefähr äquivalenter Menge, jedoch Pikrinsäure in einem kleinen Ueberschuss, dann wird beim Eindampfen der Lösung zunächst Anthrazen sich abscheiden und erst, wenn beim fortgesetzten Einengen die Menge der Pikrinsäure $\frac{3{,}469}{0{,}236} = 14{,}7$mal so gross wie die des Anthrazens geworden ist, fällt Pikrat aus.

Da nunmehr gleichzeitig Anthrazen und Pikrat am Boden liegen, so ist sowohl u_1 wie u, also auch u_2 konstant, d. h. es bleibt beim weiteren Eindampfen die Lösung ungeändert. Dabei wird aber die

Konzentration der im Ueberschuss vorhandenen Pikrinsäure zunächst erhöht; es muss also Anthrazen in Lösung gehen, um mit Pikrinsäure als Pikrat auszufallen, und es nimmt daher beim Eindampfen die ausgeschiedene Anthrazenmenge immer mehr ab, bis sie schliesslich ganz verschwindet. Dann haben wir als Bodenkörper allein Pikrat und wir kommen in das Gebiet der Lösungen 6—9. Schliesslich wird bei immer fortgesetztem Einengen der Lösung auch die Pikrinsäure die Konzentration der Sättigung erreichen und demgemäss bei konstant erhaltener Zusammensetzung gleich derjenigen der Lösung 10 (der Bodenkörper wegen ist hier ja u und u_2, demgemäss auch u_1 konstant) ein Gemenge von Pikrat und Pikrinsäure ausfallen, bis aller Alkohol verdunstet ist.

Wenn man die Löslichkeit der einzelnen Molekülgattungen und das Gleichgewicht in der Lösung kennt, so hat man es also innerhalb gewisser Grenzen in der Hand, eine beliebige Molekülgattung auskristallisieren zu lassen und so in reiner Form zu erhalten. So muss man, um Anthrazenpikrat aus alkoholischer Lösung zu gewinnen, eine Lösung mit einem grossen Ueberschuss an Pikrinsäure zur Kristallisation bringen.

Würde die Löslichkeit der Pikrinsäure weniger als 3,401 betragen, so würde es offenbar (wenn Uebersättigungen ausgeschlossen sind) gar nicht möglich sein, das Pikrat auszukristallisieren. Man sieht also, dass sich keineswegs alle in Lösung vorhandenen Verbindungen notwendig auch durch Kristallisation gewinnen und so in ihrer Zusammensetzung erkennen lassen; wohl aber wird es möglich sein, sie durch ein sachgemässes Studium des chemischen Gleichgewichts zu ermitteln.

Behandelt man das Pikrat mit Alkohol, so geht es nach den Zahlen obiger Tabelle so weitgehend in Lösung, dass die Konzentration des durch Dissoziation gebildeten Anthrazens den Wert der Sättigung übersteigt, d. h. es fällt festes Anthrazen aus, die Verbindung wird also durch Alkohol zersetzt.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Kristallisation und Auflösung von Doppelsalzen; nur kommt hier noch hinzu, dass bei wässerigen Lösungen die Komponenten meistens weitgehend elektrolytisch gespalten sind[1]).

Mehrere Phasen variabler Zusammensetzung; Dampfspannung von Lösungen. Wir können nunmehr einen Schritt weiter gehen und den Fall betrachten, dass mehrere Phasen von variabler Zusammensetzung im Systeme vorkommen, die im gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustande sich befinden können.

Der Gleichgewichtszustand, welcher sich zwischen einer ver-

[1]) Vgl. hierüber die eingehenden Arbeiten van't Hoffs: „Bildung und Spaltung von Doppelsalzen". Leipzig 1897.

dünnten Lösung nicht merklich flüchtiger Stoffe und dem Dampfe, welchen sie entsendet, herstellt, ist durch die Dampfdruckformel völlig bestimmt, wonach die relative Dampfdruckerniedrigung, welche das Lösungsmittel durch Zusatz eines fremden Stoffes erfährt, gleich dem Verhältnis der Zahl gelöster Moleküle zu derjenigen des Lösungsmittels ist (S. 151). Für konzentrierte Lösungen ist dies Gesetz wenigstens zur ersten Orientierung geeignet.

Im Sinne der kinetischen Betrachtungsweise chemischer Gleichgewichte haben wir auch dieses als ein dynamisches aufzufassen; bei Koexistenz einer wässerigen Lösung und Wasserdampf z. B. werden also in jedem Augenblick aus jedem Oberflächenstück einer Lösung ebensoviel Wassermoleküle herausfahren, wie sich durch Kondensation niederschlagen.

Wir wollen jetzt den entgegengesetzten extremen Fall betrachten, dass aus der Lösung nur oder wenigstens überwiegend der gelöste Stoff verdampft, dass also ihr Dampfdruck von letzterem ausgeübt wird und der von der Lösung entsandte Dampf fast ausschliesslich aus den Molekülen des gelösten Stoffes besteht. Wenn der gelöste Stoff als solcher und im Gaszustande bei gleicher Konzentration unter gleichem osmotischen bezw. Gasdruck steht oder mit anderen Worten bei der Verdampfung seinen Molekularzustand nicht ändert, so muss nach S. 155 Proportionalität zwischen den Konzentrationen des gelösten Stoffes in den beiden Phasen des betrachteten Systems stattfinden; es gilt unter diesen Umständen Henrys Absorptionsgesetz. Bezeichnet also π den osmotischen Druck des gelösten Stoffes und p den Gasdruck, unter welchem er in dem mit der Lösung in Berührung befindlichen Dampfraume vorhanden ist, so ist bei konstanter Temperatur

$$\pi = Lp$$

oder

$$c = LC,$$

wenn wir mit c und C die Konzentrationen in beiden Phasen bezeichnen. Den Proportionalitätsfaktor L bezeichnen wir als Löslichkeitskoeffizienten des betreffenden Stoffes; er steht mit dem Absorptionskoeffizienten, unter welchen man nach Bunsen[1]) das von der Volumeinheit des Lösungsmittels bei 760 mm Druck absorbierte Gasvolum (bei 0^0 und unter 760 mm Druck gedacht) versteht, in der einfachen Beziehung, dass er aus letzterem durch Multiplikation mit $(1 + 0{,}00366\ t)$ erhalten wird, wenn t die Versuchstemperatur bezeichnet.

Die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Gasdruck lässt sich leicht molekulartheoretisch verstehen; wenn die Lösung mit dem Dampfraume im Gleichgewicht sich befindet, so werden in jedem Augenblick ebensoviel Moleküle des gelösten Stoffes aus der Lösung

[1]) Gasometrische Methoden. Braunschweig 1877.

herausfahren, wie aus dem Gasraum sich niederschlagen; da nun aber die Menge sowohl der verdampfenden wie der sich niederschlagenden Moleküle ihrer Anzahl, also den Konzentrationen in der Lösung und im Dampfraum proportional sein muss, so wird auch zwischen letzteren beiden Proportionalität stattfinden. Man sieht so auch, wie die Gleichheit der Molekulargrösse in Lösung und im Gasraum eine notwendige Bedingung für die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes bildet, weil andernfalls die Anzahl der herausfahrenden und sich niederschlagenden Moleküle den Konzentrationen nicht proportional sein könnte. Sind verschiedene aufeinander nicht einwirkende Molekülgattungen zugegen, so findet natürlich auch keine gegenseitige Beeinflussung statt, d. h. von einem Gemisch verschiedener Gase löst sich jedes einzelne so, als ob die anderen gar nicht zugegen wären (Absorptionsgesetz von Dalton).

Verteilungssatz. Aber auch der Fall, dass mehrere miteinander im chemischen Umsatze befindliche Molekülgattungen gleichzeitig aus einem beliebigen Lösungsmittel verdampfen, lässt sich mittels einer kinetischen Betrachtungsweise auf den obigen Fall zurückführen. Dieselbe Ueberlegung nämlich, welche wir soeben für nur eine Molekülgattung angestellt haben, lässt sich unverändert auf jede einzelne übertragen, welche an dem chemischen Gleichgewichtszustande partizipiert, der sich in der Lösung und in dem damit in Berührung befindlichen Dampfraume hergestellt hat; denn damit Gleichgewicht vorhanden sei, ist es offenbar notwendig, dass von jeder einzelnen Molekülgattung ebensoviel Moleküle aus der flüssigen in die gasförmige Phase eintreten, wie umgekehrt, weil ja andernfalls das Gleichgewicht fortwährend gestört werden würde. Wir gelangen zu dem Resultate, dass bei gegebener Temperatur für jede Molekülgattung ein konstantes Teilungsverhältnis zwischen einem Lösungsmittel und dem Dampfraum stattfindet, unabhängig von der Gegenwart anderer Molekülgattungen, gleichgültig ob sie mit jener im chemischen Umsatze sich befinden oder nicht[1]).

Gleichzeitige Verdampfung von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen. Dieser strenggenommen allein vorkommende Fall erledigt sich durch Kombination der soeben mitgeteilten Gesetze; es ergibt sich so:

1. Der Partialdruck des Lösungsmittels in dem mit der Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dampfe ist gleich dem Dampfdruck p des reinen Lösungsmittels bei der betreffenden Temperatur, vermindert um die Erniedrigung durch die gelösten Stoffe, welche sich nach der van't Hoffschen Dampfdruckformel zu

$$p \frac{n}{N+n}$$

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 8. 110 (1891); vgl. auch Aulich, ibid. 8. 105.

berechnet, worin n die Gesamtzahl gelöster Moleküle bedeutet, die auf N Moleküle des Lösungsmittels kommen.

2. Die Dampftensionen p_1, p_2 .. der gelösten Stoffe lassen sich nach den Formeln

$$p_1 = \frac{\pi_1}{L_1}, \quad p_2 = \frac{\pi_2}{L_2} \ldots$$

berechnen, wenn π_1, π_2 .. die osmotischen Partialdrucke der einzelnen in Lösung befindlichen Molekülgattungen und L_1, L_2 .. ihre Löslichkeitskoeffizienten bedeuten. Die Partialdrucke der einzelnen Molekülgattungen im Dampfraum sind also den Konzentrationen in der Lösung proportional. Wenn mit Aenderung der Konzentrationen weder in der Lösung noch im Gaszustande eine Aenderung des Molekularzustandes (Dissoziation oder sonstige Reaktion zwischen den gelösten und verdampfenden Stoffen) verbunden ist, so wird auch der Gesamtdruck der gelösten Stoffe im gesättigten Dampfe proportional der Konzentration in der Lösung sein; aber dies hört auf, wenn eine mit Aenderung der Molekülzahl verbundene Verschiebung des zwischen den gelösten Stoffen bestehenden Gleichgewichts bei Aenderung der Konzentration vor sich geht.

Zur Prüfung dieser Forderungen meiner Theorie habe ich das Gleichgewicht zwischen Lösungen von Essigsäure in Benzol und ihrem gesättigten Dampfe untersucht. Essigsäure ist in Lösung sowohl wie als Dampf ein Gemisch von Molekülen der Grösse (CH_3COOH) und $(CH_3COOH)_2$, und da der Dissoziationszustand mit der Konzentration sich ändert, so war zu erwarten, dass für den Dampf der Essigsäure Henrys Gesetz keine Gültigkeit besitzt. Die Messungen des Partialdruckes des Essigsäuredampfes geschahen durch Bestimmung der Siedepunktsänderungen, welche durch Zusatz von Essigsäure zum Benzol hervorgerufen wurden und durch Beckmanns Apparat sich scharf messen liessen. Aus dem Unterschiede zwischen den beobachteten und nach der Dampfdruckformel berechneten Aenderungen des Siedepunktes lässt sich der gesuchte Partialdruck ableiten. In der folgenden Tabelle bedeuten m die Anzahl g gelöster Essigsäure auf 100 g Benzol, x den Dissoziationsgrad derselben in der Lösung, wie er sich für verdünnte Lösungen den Siedepunktsbestimmungen verwandter nicht flüchtiger Säuren entnehmen und für die verschiedenen Konzentrationen nach der Gleichung der Dissoziationsisotherme (S. 437)

$$\frac{mx^2}{1-x} = \text{konst.}$$

berechnen lässt. p ist der aus den Siedepunktsänderungen abgeleitete, in mm Hg ausgedrückte Partialdruck des Essigsäuredampfes.

m	x	p beob.	p ber.	Δ	α
0,150	0,20	2,4	2,6	2,24	0,87
0,663	0,10	6,6	6,5	2,44	0,70
1,64	0,065	11,8	11,6	2,61	0,60
1,87	0,061	12,9	12,6	2,63	0,58
2,60	0,055	16,1	15,7	2,71	0,54
4,13	0,042	21,8	21,4	2,81	0,48
5,00	0,038	23,6	23,9	2,83	0,47
6,83	0,033	31,4	31,1	2,96	0,40
7,53	0,031	33,5	33,4	2,99	0,38
8,42	0,029	36,4	36,4	3,02	0,36

Von Proportionalität zwischen m und p, wie es das Henrysche Gesetz in der gewöhnlichen Fassung verlangen würde, ist nicht die Rede; wohl aber gilt dasselbe für die beiden einzelnen Molekülgattungen, das doppelte und das einfache Molekül, welche den Essigsäuredampf bilden, wie folgende Rechnung zeigt.

In Lösung ist die Zahl der normalen Moleküle dem Werte von mx oder auch von $\sqrt{m\,(1-x)}$ proportional. Für den Gaszustand berechnet sich der Dissoziationsgrad α aus der Dampfdichte Δ der Essigsäure zu

$$\alpha = \frac{4{,}146 - \Delta}{\Delta},$$

worin 4,146 der dem Werte $\alpha = o$ entsprechende Grenzwert der Dampfdichte der Essigsäure darstellt. Die der Beobachtungstemperatur (Siedepunkt des Benzols = 80°) entsprechenden Dampfdichten Δ sind in der fünften Kolumne aus der Gleichung der Dissoziationsisotherme (S. 437)

$$\frac{\Delta - 2{,}073}{(4{,}146 - \Delta)^2 p} = K$$

berechnet, worin nach Gibbs[1]) bei 80° $K = 0{,}0201$ zu setzen ist. Da nun die Anzahl normaler Moleküle in der Volumeinheit des Dampfes proportional ist dem Produkte aus der in der Volumeinheit befindlichen Masse des Essigsäuredampfes und seinem Dissoziationsgrade, also dem Ausdruck

$$\Delta p \alpha = \Delta p \frac{4{,}146 - \Delta}{\Delta} = p\,(4{,}146 - \Delta),$$

so muss Proportionalität zwischen den Werten von

$$\sqrt{m\,(1-x)} \quad \text{und} \quad p(4{,}146 - \Delta)$$

bestehen. Tatsächlich finden wir denn auch, dass die in der vierten Kolumne nach der Formel

$$p = 14{,}4 \frac{\sqrt{m(1-x)}}{4{,}146 - \Delta} \text{ mm Hg}$$

[1]) Sil. Journ. 18. 371 (1879).

berechneten Werte von p mit dem Ergebnis der Beobachtung in ausgezeichneter Weise übereinstimmen. Der Proportionalitätsfaktor 14,4 entspricht dem Löslichkeitskoeffizienten der CH_3COOH-Moleküle. Aehnliche Resultate lieferte die Messung der Tensionen ätherischer Lösungen von Wasser, welcher Stoff ähnlich wie Essigsäure Neigung zur Bildung von Doppelmolekeln $(H_2O)_2$ zeigt.

Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, sich gegenseitig nur teilweise zu lösen, wie z. B. Wasser und Aether. Jeder Temperatur entspricht eine ganz bestimmte Löslichkeit der einen in der anderen und umgekehrt. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden gegenseitigen Löslichkeiten ist noch nicht klargestellt; man kennt hierüber nur wenige empirische Tatsachen. Was den Einfluss der Temperatur anlangt, so steigen bisweilen die gegenseitigen Löslichkeiten mit der Temperatur; es kann dann vorkommen, wie es bei Wasser und Phenol [1]) der Fall ist, dass die Zusammensetzung der beiden Lösungen sich immer mehr nähert, bis sie die gleiche wird, d. h. vollkommene Mischbarkeit eintritt, eine an die „kritische Temperatur" erinnernde Erscheinung. Bisweilen nehmen beide Löslichkeiten mit zunehmender Temperatur ab, oder schliesslich die eine steigt, die andere fällt mit der Temperatur, wie es bei Wasser und Aether der Fall ist; erwärmt man nämlich mit Aether gesättigtes Wasser oder kühlt mit Wasser gesättigten Aether ab, so beobachtet man in beiden Fällen eine Trübung der ursprünglich klaren Flüssigkeit, woraus hervorgeht, dass die Löslichkeit des Aethers im Wasser mit steigender Temperatur abnimmt und diejenige des Wassers in Aether umgekehrt mit ihr ansteigt.

Zwei sich gegenseitig beschränkt lösende Flüssigkeiten sind miteinander im Gleichgewichte, wenn sie sich gegenseitig bis zur Sättigung gelöst haben. Daraus folgt, dass der von jeder der beiden Schichten entsandte gesättigte Dampf gleichen Druck und gleiche Zusammensetzung besitzt. Denn da die beiden Schichten des Gemisches miteinander im Gleichgewichte sind, muss es auch ihr gesättigter Dampf sein, weil andernfalls das Gleichgewicht gestört werden würde, indem ein Destillationsprozess die Zusammensetzung der beiden Schichten änderte. Diese Forderung der Theorie ist von Konowalow (S. 112) experimentell bestätigt worden. Der Partialdruck jedes einzelnen der beiden Bestandteile muss ferner immer kleiner sein, als dem Dampfdrucke der beiden reinen Lösungsmittel entspricht, weil eben jedes der beiden letzteren durch Auflösung des anderen eine Erniedrigung seiner Tension erfahren hat. Die Grösse dieser Erniedrigungen hängt natürlich von den Molekulargewichten und den gegenseitigen Löslichkeiten ab; sie sind sehr klein, wenn letztere nur eine minimale ist, wie es z. B. bei Wasser und Schwefelkohlenstoff der Fall ist, und es ist in solchen Fällen der resultierende Dampfdruck ein-

[1]) Alexejew, Wied. Ann. 28. 305 (1886).

fach gleich der Summe der beiden Dampfdrucke, welche den beiden Flüssigkeiten für sich zukommen.

Wird in einer der beiden sich gegenseitig nur beschränkt lösenden Flüssigkeiten ein dritter Stoff aufgelöst, so nimmt die Löslichkeit jener gegenüber der anderen nach Maassgabe des früher mitgeteilten Löslichkeitsgesetzes ab. (Vgl. S. 143.)

Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. Die Gesetze, welche wir für die Verdampfung eines in Lösung befindlichen Stoffes, d. h. die Verteilung eines Stoffes zwischen einer gasförmigen und einer flüssigen Phase oben ermittelten, lassen sich nun ohne weiteres auch auf die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen übertragen, auf welches Gleichgewicht die früher angestellte Betrachtung ja unverändert Anwendung findet. Indem wir unter Teilungskoeffizienten eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen verstehen, mit welchen jener in diesen beiden Lösungsmitteln nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes vorhanden ist, gelangen wir durch einfache Uebertragung der S. 477 entwickelten Gesetze zu den folgenden Resultaten:

1. Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht, so ist der Teilungskoeffizient bei gegebener Temperatur konstant. (Vgl. auch S. 157.)

2. Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe verteilt sich jede einzelne Molekülgattung so, als ob die anderen nicht zugegen wären.

3. Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande, sondern ist er in Dissoziation begriffen, so gilt Satz 1. für jede der bei der Dissoziation entstandenen Molekülgattungen, was auch unmittelbar aus Anwendung des Satzes 2. sich ergibt. —

So verteilt sich Bernsteinsäure zwischen Aether und Wasser mit konstantem Teilungskoeffizienten:

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
0,024	0,0046	5,2
0,070	0,013	5,2
0,121	0,022	5,4

(c_1 und c_2 Anzahl g Säure in 10 ccm Wasser bezw. Aether); dies war vorherzusehen, weil Bernsteinsäure in Wasser (abgesehen von der sehr geringfügigen elektrolytischen Dissoziation) und in Aether die normale Molekulargrösse besitzt, und ähnliches fanden Berthelot und Jungfleisch [1]) in ähnlichen Fällen. Auf ein ganz anderes Verhalten aber stiess ich [2]), wie erwartet, als ich die Verteilung von

[1]) Ann. chim. phys. [4] **26.** 396 (1872); Berthelot, ibid. 408.
[2]) Zeitschr. physik. Chem. 8. 110 (1891).

Stoffen untersuchte, die in den beiden Lösungsmitteln verschiedenen Molekularzustand besitzen. So betrugen für Benzoesäure die Konzentrationen c_1 und c_2 (Anzahl g in 10 ccm) in Wasser und Benzol:

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$
0,0150	0,242	0,062	0,0305
0,0195	0,412	0,048	0,0304
0,0289	0,970	0,030	0,0293

Von einer Konstanz von $\frac{c_1}{c_2}$ ist hier nicht die Rede, weil die Säure in Wasser (wiederum von der sehr geringfügigen elektrolytischen Dissoziation abgesehen) normale Molekulargrösse besitzt, in Benzol aber vorwiegend aus Doppelmolekülen besteht. Die Zahl der normalen Moleküle in letzterem Lösungsmittel ist nun aber nach den Dissoziationsgesetzen der Quadratwurzel aus der Konzentration proportional; der Teilungssatz verlangt also Proportionalität zwischen c_1 und $\sqrt{c_2}$. Tatsächlich ist der in der letzten Kolumne verzeichnete Ausdruck $\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$ gut konstant.

Bei sehr grossen Verdünnungen hört die Konstanz auf, weil hier die Benzoesäure in Benzol immer reichlicher sich in Einzelmoleküle spaltet; aus der Aenderung von $\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$ konnte ich den Dissoziationsgrad berechnen und so nachweisen, dass die Gleichung der Dissoziationsisotherme auch für den Zerfall der Doppelmoleküle in Lösung gilt (S. 453); mit grosser Genauigkeit hat dann später Hendrixson[1]) derartige Messungen angestellt, die eine ausgezeichnete Bestätigung der Theorie erbrachten. Die folgende Tabelle bezieht sich auf die Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol bei 10°; c_1 ist die Anzahl g Benzoesäure, die in der wässerigen Phase auf 200 g Wasser kommen, c_2 die entsprechende Grösse für die Benzolphase; α ist der Grad der elektrolytischen Dissoziation in Wasser (vgl. nachfolgendes Kapitel), $c_1(1-\alpha)$ demgemäss die Menge von in normalem Zustande befindlicher Benzoesäure der wässerigen Phase. Setzt man den Teilungskoeffizienten der normalen Moleküle $k = 0{,}700$, so folgt die Menge normaler Moleküle in der Benzolphase

$$m = \frac{c_1(1-\alpha)}{0{,}700};$$

die Menge Doppelmoleküle in der Benzolphase ist dann natürlich $c_2 - m$. Zur Prüfung der Theorie ist in der letzten Kolumne die Dissoziationskonstante

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **18.** 73 (1897).

$$K = \frac{m^2}{c_2 - m}$$

berechnet, die sich in der Tat innerhalb der Beobachtungsfehler konstant ergibt; hierdurch ist dann gleichzeitig bewiesen, dass für die Dissoziation der Doppelmoleküle in die einfachen die Gleichung der Dissoziationsisotherme gilt, und dass die einfachen Moleküle (und ebenso die Doppelmoleküle) einen von Konzentration und Dissoziationsgrad unabhängigen Teilungskoeffizienten besitzen.

c_1	c_2	α	$c_1(1-\alpha)$	m	$c_2 - m$	$\frac{m^2}{c_2 - m}$
0,0429	0,1449	0,169	0,0357	0,0510	0,0939	0,0277
0,0562	0,2380	0,149	0,0474	0,0677	0,1703	0,0269
0,0823	0,4726	0,125	0,0720	0,1029	0,3697	0,0286
0,1124	0,8843	0,104	0,1007	0,1439	0,7404	0,0279
0,1780	2,1777	0,0866	0,1626	0,2323	1,9454	0,0277
0,2430	4,0544	0,0747	0,2249	0,3213	3,7331	0,0276
0,2817	5,4851	0,0695	0,2621	0,3743	5,1108	0,0274
					Mittel $K =$	0,0277

Bei 40° ergab sich auf gleichem Wege

$$k = 0{,}477 \qquad K = 0{,}122.$$

Anwendung des Verteilungssatzes zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte. Genau wie wir S. 474 die Löslichkeit zur Bestimmung der Mengenverhältnisse benutzten, in denen die einzelnen Molekülgattungen am Gleichgewicht teilnehmen, so können wir zum gleichen Zweck uns auch der Verteilung einer Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln bedienen. Im Grunde ist dies ja bereits in der Tabelle des vorstehenden Abschnitts geschehen; die nachfolgenden beiden Beispiele, die die Anwendung dieser Methode auch auf kompliziertere Fälle veranschaulichen sollen, werden erkennen lassen, dass die Anwendung des Verteilungssatzes vor der Anwendung des Prinzips der konstanten Löslichkeit sogar noch den Vorteil bietet, dass wir in letzterem Falle an eine bestimmte Konzentration, nämlich die der Sättigung, gebunden sind, nicht aber im ersteren.

1. Brom verteilt sich zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff mit konstantem Teilungskoeffizienten, entsprechend dem Umstande, dass es in beiden Lösungsmitteln die Molekulargrösse Br_2 besitzt. Fügt man Bromkalium zum Wasser, so findet man, dass eine erheblich grössere Menge Brom in die wässerige Schicht übergeht. Diese Menge muss zur Bildung einer neuen Molekülgattung verbraucht sein; Roloff[1],

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 341 (1894). — Die entsprechende Untersuchung über die Bildung des Kaliumtrijodids hat A. A. Jakowkin ausgeführt; vgl. ibid. **20.** 19 (1896).

der auf meinen Vorschlag zum ersten Male den Verteilungssatz zur Untersuchung chemischer Gleichgewichtszustände benutzt hat, konnte so konstatieren, dass sich durch Anlagerung von Br_2 an KBr das (elektrolytisch stark dissoziierte) Salz KBr_3 bildet.

2. Der Verteilungskoeffizient des Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff variiert mit der Konzentration nicht unwesentlich. Es rührt dies daher, dass, wie A. A. Jakowkin[1]) zeigte, das Chlor auf Wasser im Sinne der Gleichung

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

einwirkt. Führt man die Rechnung für das nicht umgesetzte Chlor durch, so ergibt sich ein konstanter Teilungskoeffizient; zu berücksichtigen ist dabei die elektrolytische Dissoziation der gebildeten Salzsäure.

Gefrieren und Auskristallisieren von Lösungen. Mit dem Vorgange der Verdampfung eines Gemisches, nämlich der Abscheidung eines Teiles desselben in Gasform, ist in vieler Hinsicht das Ausfallen fester Stoffe aus der Lösung zu vergleichen. Man nennt diesen Vorgang Gefrieren einer Lösung, wenn derjenige Bestandteil, welcher im Gemische vorwiegend vorhanden ist, nämlich das Lösungsmittel, ausfällt, und man nennt ihn Auskristallisieren, wenn der gelöste Stoff in fester Form sich abscheidet. Gefrieren und Kristallisieren einer Lösung sind also durchaus unter demselben Gesichtspunkte zu betrachtende Vorgänge, und wenn wir keine verdünnte Lösung, wo der eine Bestandteil im grossen Ueberschuss zugegen ist, sondern ein Gemisch beider Bestandteile in vergleichbaren Mengen vor uns haben, so werden wir in der Tat im Zweifel sein, ob wir die Ausscheidung eines der beiden als Ausfrieren oder Auskristallisieren zu bezeichnen haben.

In Wirklichkeit scheidet nun wahrscheinlich sich weder der eine noch der andere Bestandteil in absolut reiner Form ab, sondern es kristallisiert vermutlich immer ein isomorphes Gemenge beider aus, genau so wie strenggenommen jede Lösung ein Dampfgemisch entsendet, welches beide Bestandteile enthält. Nur lehrt die Erfahrung, dass sehr häufig in dem auskristallisierten Gemenge der eine Bestandteil so stark vorwiegt, dass wir von einer Ausscheidung in reiner Form sprechen können. Nach dieser Auffassung sind die beiden oben unterschiedenen Fälle also nur zwei Grenzfälle der in der Natur vorkommenden, und in der Tat sind Beispiele, wenn auch nicht in grosser Zahl bekannt, wo aus der Lösung Lösungsmittel und gelöster Stoff als isomorphes Gemenge zur Abscheidung gelangen. (Vgl. S. 174 und 275.)

Gefrierpunkt verdünnter Lösungen. Die Erledigung des Falles, dass aus einer verdünnten Lösung das reine Lösungsmittel aus-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **30**. 518 (1897); Zeitschr. physik. Chem. **29**. 613 (1899).

friert, bietet keine Schwierigkeiten; denn der Gleichgewichtszustand zwischen dem festen Lösungsmittel und der Lösung ist vollkommen klargelegt durch die bereits früher besprochenen Gesetze (S. 153), die wir in folgender Weise zusammenfassen können:

1. Zusatz eines fremden Stoffes erniedrigt den Gefrierpunkt in allen Fällen.

2. Die durch den fremden Stoff hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels ist seiner Konzentration in der Mehrzahl der Fälle proportional (Blagden), in allen Fällen nämlich, wo der gelöste Stoff im Zustande der Lösung aus einheitlichen (nicht im Dissoziations- oder Polymerisationszustande befindlichen) Molekülen besteht (van't Hoff).

3. Die Gefrierpunktserniedrigung t, welche Zusatz eines fremden Stoffes vom Molekulargewichte M hervorbringt, beträgt

$$t = E \frac{m}{M}$$

wenn m g des fremden Stoffes auf 100 g des Lösungsmittels kommen, E, die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung", d. h. die Erniedrigung, welche durch Zusatz einer g-Molekel der fremden Substanz zu 100 g des Lösungsmittels würde hervorgerufen werden, variiert von Lösungsmittel zu Lösungsmittel (Raoult).

4. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung lässt sich aus der Schmelztemperatur T in absoluter Zählung und der Schmelzwärme r, ausgedrückt in g-cal. pro g-Substanz, nach der Formel

$$E = \frac{0{,}02\, T^2}{r}$$

theoretisch berechnen (van't Hoff).

Diese Gesetze ermöglichen es, bei bekannter Konzentration der Lösung den Temperaturpunkt durch Rechnung zu finden, wo (unter Atmosphärendruck) Lösung und festes Lösungsmittel nebeneinander beständig sind. Der Einfluss des Druckes auf den Gefrierpunkt einer Lösung ist noch nicht experimentell untersucht, aber man kann vorhersehen, dass die Gefrierpunktserniedrigungen, welche das Lösungsmittel durch Zusatz fremder Substanz erfährt, vom äusseren Drucke so gut wie unabhängig sind. Die aufgeführten Gesetze gelten nur für verdünnte Lösungen streng und können bei konzentrierteren (z. B. 10—20%igen) nur mehr zur annähernden Orientierung dienen.

Auskristallisieren des gelösten Stoffes. Von dem Gleichgewichtszustande, um den es sich hier handelt, wenn der gelöste Stoff rein ausfällt, war bereits oben die Rede (S. 485). Hier sei nur noch im Anschluss an den vorstehenden Abschnitt auf den neuen Gesichtspunkt hingewiesen, den wir von ihm gewonnen haben. Wir können hiernach z. B. den Gleichgewichtszustand zwischen einem festen Salze und seiner gesättigten wässerigen Lösung so auffassen, dass der Gefrierpunkt des festen Salzes durch die Gegenwart des Wassers bis zu

der Temperatur der gesättigten Lösung erniedrigt wurde. Während wir also einerseits mit gutem Rechte den Vorgang der Auflösung mit demjenigen der Verdampfung in Parallele setzen konnten, so steht er anderseits in unleugbarer Analogie zum Schmelzen eines festen Lösungsmittels bei Gegenwart seiner Lösung.

Die sogenannten Kryohydrate. Kühlt man eine mit festem Salze in Berührung befindliche wässerige Lösung hinreichend ab, so gelangt man schliesslich zum Gefrierpunkte der gesättigten Lösung, woselbst mit der Abscheidung von Eis eine Abscheidung des in Lösung befindlichen Salzes verbunden sein muss; in diesem Temperaturpunkte, welcher also bestimmt ist durch den Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des betreffenden Salzes mit derjenigen Kurve, welche die Abhängigkeit des Gefrierpunktes der Lösung von ihrer Konzentration darstellt, fällt ein mechanisches (kein isomorphes) Gemenge (eutektisches Gemisch S. 128) von Eis und festem Salze gerade in dem Verhältnisse aus, welches der Konzentration der gesättigten Lösung entspricht. Eine derartige Lösung ändert bei teilweisem Gefrieren ihre Zusammensetzung nicht und muss daher einen konstanten, d. h. einen von der ausgefrorenen Menge unabhängigen Gefrierpunkt besitzen[1]).

Gleichgewicht zwischen flüssigen und festen Lösungen. Den allgemeinsten Fall, dass aus der Lösung ein isomorphes Gemenge von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe auskristallisiert, repräsentiert uns ein System, in welchem eine feste und eine flüssige Lösung sich im Gleichgewichte befindet. Nach den von van't Hoff durch seine „Theorie der festen Lösungen" (S. 174) erbrachten Gesichtspunkten beansprucht das Studium derartiger Gleichgewichtszustände ganz hervorragendes Interesse, weil man auf diesem Wege vielleicht am einfachsten zu einem Einblick in die Molekulargrösse und somit in die Molekularstruktur fester, speziell kristallisierter Stoffe wird gelangen können.

Entsprechend dem Grade der Mischbarkeit der festen Stoffe (S. 121) sind folgende Fälle des Lösungsgleichgewichts zu unterscheiden:

1. Die beiden Salze[2]) bilden isomorphe Mischungen in allen Verhältnissen; dann werden bei Kristallisation einer gemeinschaftlichen Lösung beider Salze Mischkristalle jeder Zusammensetzung sich bilden können.

2. Die Mischungsreihe der beiden festen Salze besitzt eine Lücke; dann sind die beiden inneren Glieder ähnlich miteinander im Gleich-

---

[1]) Vgl. von neuerer Literatur hierzu besonders die Untersuchung von Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **17**. 325 (1895).

[2]) Natürlich ist das oben von den Salzen Gesagte ohne weiteres auf andere Stoffe zu übertragen.

gewichte wie zwei gegenseitig gesättigte Flüssigkeiten (S. 481), und sie müssen daher genau aus demselben Grunde, aus dem zwei gegenseitig gesättigte Flüssigkeiten mit Dampf gleicher Zusammensetzung im Gleichgewichte sind, mit der gleichen gesättigten Lösung im Gleichgewichte sein. Dies konnte Roozeboom [1]) in der Tat bei gemeinschaftlichen Lösungen von Kalium- und Thalliumchlorat experimentell verifizieren. Bringt man mit immer steigenden Mengen von Kaliumchlorat versetzte Lösungen von Thalliumchlorat zur Kristallisation, so erscheinen anfänglich Mischkristalle, die Thalliumchlorat im Ueberschusse enthalten. Je grösser die Menge des hinzugesetzten Kaliumsalzes wird, desto grösser ist auch der Gehalt der Mischkristalle an dieser Substanz, aber sobald letzterer auf 36,3 % gestiegen ist, erscheinen gleichzeitig Mischkristalle, die vom Kaliumsalz 98,0 % enthalten, d. h. die gleiche Lösung ist mit diesen beiden inneren Gliedern der Mischungsreihe im Gleichgewichte. Steigert man den Gehalt der Lösung an Kaliumsalz noch weiter, so fallen nur Mischkristalle aus, die mehr als 98 % des Kaliumsalzes enthalten. Die Erscheinungen, die man beim Eindampfen von Lösungen jener beiden Salze beobachtet, stehen also in vollkommener Analogie zu denen, die man bei der Verflüssigung eines Gemisches von z. B. Aether- und Wasserdampf beobachten würde.

3. Befindet sich in der Lücke der Mischungsreihe ein Doppelsalz, so werden aus Lösungen des einen Salzes bei sukzessive wachsendem Zusatz des zweiten Salzes zunächst Mischkristalle der einen Seite der Mischungsreihe, sodann bei einem bestimmten Konzentrationspunkte Mischkristalle des inneren Endgliedes und Kristalle des Doppelsalzes gleichzeitig, hierauf wieder während eines gewissen Konzentrationsintervalles das Doppelsalz allein und hierauf wiederum bei einem bestimmten Punkte Doppelsalz und das innere Endglied der zweiten Mischungsreihe gleichzeitig und schliesslich Mischkristalle dieser Reihe allein ausfallen. Ein Beispiel für diesen Fall bietet die Untersuchung Roozebooms [2]) über die Kristallisation der Lösungen von Eisenchlorid und Salmiak.

Es lassen sich also sehr mannigfaltige stabile gesättigte Lösungen realisieren und man darf daher von Sättigung einer Lösung immer nur bezüglich ganz bestimmter fester Stoffe sprechen, die zugegen sind.

Auf den Fall, dass eine verdünnte feste Lösung am Gleichgewicht teilnimmt, sind allen bisherigen Erfahrungen nach die Sätze zu übertragen, welche wir in den vorstehenden Abschnitten über das Gleichgewicht zwischen Phasen variabler Zusammensetzung kennen gelernt haben, die gasförmig sind oder von verdünnten flüssigen Lösungen gebildet werden, und insbesondere dürften die Sätze über die

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 8. 504 u. 530 (1891).
[2]) Ibid. 10. 145 (1892).

Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln auch für diesen Fall gelten[1]).

Einer interessanten Anwendung scheinen diese Sätze für die Theorie des Färbeprozesses fähig zu sein; nach O. N. Witt[2]) beruht nämlich die Aufnahme des Farbstoffs seitens der Faser in einer Auflösung des Farbstoffs in der Faser, d. h. in der Bildung einer festen Lösung. Von den mehrfachen Gründen, welche Witt für die Zulässigkeit dieser Annahme anführt, sind hervorzuheben, dass die gefärbte Faser nicht die Farbe des festen, sondern des gelösten Farbstoffes aufweist; mit Fuchsin gefärbte Fasern sind z. B. rot und nicht metallglänzend grün. Rhodamin fluoresziert nicht in festem Zustande, wohl aber in Lösung; mit Rhodamin gefärbte Seide zeigt nun aber deutliche Fluoreszenz, was entschieden dafür spricht, dass der Farbstoff sich in gelöstem Zustande befindet. Im Sinne dieser Anschauungen ist der Färbeprozess vollkommen vergleichbar dem Ausschütteln wässeriger Lösungen irgendwelcher Stoffe durch ein zweites Lösungsmittel (Aether, Schwefelkohlenstoff). Der Tatsache ferner, dass in verschiedene Fasern der gleiche Farbstoff sich mit verschiedener Farbe einlagert, lässt sich die bekannte Erscheinung als vollständiges Analogon an die Seite stellen, wonach z. B. Jod in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe in Lösung geht. Das Wesen der sogenannten „adjektiven Färbungen" würde nach Witt darin bestehen, dass die mitwirkende Beize zunächst von der Faser gelöst wird und dann ihrerseits infolge chemischer Einwirkung den in die Faser hineindiffundierenden Farbstoff in Lösung erhält, indem sie so eine Steigerung der Löslichkeit des Farbstoffs in der Faser herbeiführt.

Wahrscheinlich spielen jedoch bei der Aufnahme des Farbstoffes seitens der Faser Absorptionserscheinungen und vielleicht auch chemische Prozesse eine Rolle, so dass es sich nicht allein um eine Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln handelt; hierfür sprechen besonders die abnormen Zahlenwerte, auf die man bei Versuchen, das Molekulargewicht der von der Faser absorbierten Stoffe aus der Verteilung zu erhalten, stiess (vgl. hierzu die S. 131 Anm. 2 gegebene Literatur und ferner Zacharias, Zeitschr. physik. Chem. **39.** 468, 1902 und Kaufler, ibid. **43.** 686, 1903).

Auch über das für die analytische Chemie wichtige „Mitreissen gelöster Salze" beim Ausfällen von Oxyden, Sulfiden u. dgl. lässt sich noch kaum sicheres sagen; es tritt diese Erscheinung ausschliesslich bei kolloidalen (amorphen) Niederschlägen auf. Die Beobachtungen von van Bemmelen (Zeitschr. anorg. Chem. **23.** 321, 1900), Linder u. Picton (Chem. Soc. Journ. **67.** 63, 1895) und Whitney und Ober (Zeitschr. physik. Chem. **39.** 630, 1902) deuten darauf hin, dass es sich dabei um eine chemische Bindung des mitgerissenen Salzes seitens des kolloidalen Niederschlages handelt.

Allgemeinster Fall. Es sei schliesslich noch folgender ganz allgemeine Fall behandelt; es finde zwischen einer Anzahl von ver-

[1]) Vgl. ferner die S. 275 angegebene Literatur und die Beobachtungen von Muthmann u. Kuntze, Zeitschr. f. Kristallographie **23.** 368 (1896).

[2]) Färber-Zeitung 1 (1890/91); referiert Zeitschr. physik. Chem. **7.** 93 (1891), ferner Jahrbuch der Chemie I S. 18 (1891) und ausführlicher Chem. Zentralbl. **1891,** II 1039.

gasten und gleichzeitig in einem beliebigen Lösungsmittel gelösten Stoffen eine Reaktion nach dem Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

statt, d. h. es treten n_1 Moleküle vom Körper A_1, n_2 Moleküle vom Körper A_2 u. s. w. zusammen, um n_1' Moleküle vom Körper A_1', n_2' Moleküle vom Körper A_2' u. s. w. zu bilden; Gleichgewicht sei eingetreten, wenn die Partialdrucke der einzelnen Molekülgattungen p_1, $p_2 \ldots$, p_1', $p_2' \ldots$ und ihre Konzentrationen in der Lösung c_1, $c_2 \ldots$, c_1', $c_2' \ldots$ betragen. Dann liefert die Anwendung des Guldberg-Waageschen Gesetzes der chemischen Massenwirkung die beiden Gleichungen

$$\frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \ldots}{p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \ldots} = K \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$\frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots}{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots} = K' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

worin K und K', die Reaktionskoeffizienten, nur von der Temperatur abhängen. Der Verteilungssatz liefert uns eine Anzahl Gleichungen

$$c_1 = p_1 k_1, \; c_2 = p_2 k_2 \ldots, \; c_1' = p_1' k_1', \; c_2' = p_2' k_2' \ldots \quad (3)$$

worin k_1, $k_2 \ldots$, k_1', $k_2' \ldots$ die Löslichkeitskoeffizienten der einzelnen Molekülgattungen bedeuten, die wiederum nur von der Temperatur abhängen.

Aus (1) bis (3) erhalten wir

$$K = K' \frac{k_1'^{n_1'} k_2'^{n_2'} \ldots}{k_1^{n_1}, \; k_2^{n_2} \ldots} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

In den meisten Fällen lassen sich nun die Löslichkeitskoeffizienten einer Molekülgattung gegenüber einem beliebigen Lösungsmittel direkt bestimmen, und es wird bei Kenntnis dieser ermöglicht, vorherzusagen, wie eine Anzahl Stoffe in einem beliebigen Lösungsmittel aufeinander einwirken, wenn ihre Reaktionsfähigkeit im Gaszustande bekannt ist, und umgekehrt. Natürlich lässt sich die gleiche Relation für die Verteilungskoeffizienten aufstellen; beteiligen sich feste Stoffe am Gleichgewicht, so ist deren aktive Masse konstant[1]) und dasselbe gilt von reagierenden Molekülen, die gleichzeitig die Rolle eines Lösungsmittels spielen (S. 457). Somit können wir folgendes allgemeine Theorem aufstellen:

Kennen wir den Gleichgewichtskoeffizienten einer bei einer bestimmten Temperatur in einer beliebigen Phase sich abspielenden Reaktion und die Teilungskoeffizienten sämtlicher Molekülgattungen gegenüber einer zweiten Phase, so kennen wir auch den Gleichgewichtszustand in der zweiten Phase bei der gleichen Temperatur.

Dies Theorem dürfte aus dem Grunde hohe praktische Bedeutung

---

[1]) Vorausgesetzt, dass dieselben keine Mischkristalle, Doppelsalze oder dergleichen bilden (S. 463).

gewinnen, weil es uns in den Stand setzt, aus den Teilungskoeffizienten die Reaktionsfähigkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln (oder im Gaszustande) vorherzusehen, nachdem wir sie in einer einzigen Phase studiert haben; damit ist das Problem von der „dissoziierenden Kraft" (S. 456) oder von dem Einfluss des Mediums überhaupt auf das einfachere Problem zurückgeführt, die Teilungskoeffizienten zu studieren und womöglich die Beziehungen jener zur Natur der betreffenden Substanzen und der betreffenden Phasen, auf die sie sich beziehen, klarzulegen.

Anwendungen. Der Dampf, den ein im chemischen Gleichgewicht befindliches Gemisch von Essigsäure, Alkohol, Wasser, Ester (S. 445) entsendet, muss ebenfalls im chemischen Gleichgewicht sein; es muss also auch für den Dampf die Beziehung bestehen

$$\frac{\text{Ester} \times \text{Wasser}}{\text{Alkohol} \times \text{Säure}} = \text{konst.};$$

der Wert der Konstanten wird jedoch in der gasförmigen Phase im allgemeinen ein anderer sein als in der flüssigen. Die experimentelle Prüfung dieses Satzes wäre nicht ohne Interesse.

Von Kuriloff (Zeitschr. physik. Chem. **25**. 419, 1898) ist das oben aufgestellte allgemeine Theorem zum Gegenstande einer sehr gründlichen Untersuchung gemacht worden, deren Resultate wir jedoch etwas anders berechnen wollen, als vom Autor geschehen. Der erwähnte Forscher bestimmte das Gleichgewicht von festem β-Naphtholpikrat in Berührung einmal mit Wasser und sodann mit Benzol, und ausserdem die Teilungskoeffizienten der reagierenden Molekülgattungen, so dass alle Daten zur Prüfung der Theorie vorhanden sind.

Die Bestimmung des Gleichgewichts in Wasser erfolgte durch Löslichkeitsbestimmungen, wie wir es bereits S. 474 am Beispiel des Anthracenpikrats gesehen haben. Es enthielt die Lösung 6,09 freies β-Naphthol und 8,80 freie Pikrinsäure, ausserdem noch 1,20 Pikrat, wenn letztere Substanz als Bodenkörper fungierte. Die Zahlen sind Tausendstelmole pro Liter. Die Pikrinsäure ist bei diesen Versuchsbedingungen zu 94,6% elektrolytisch gespalten; das Produkt von freiem Naphthol und freier (nicht dissoziierter) Pikrinsäure beträgt also

$$\mu_1 \mu_2 = 6{,}09 \,.\, 8{,}80\,(1 - 0{,}946) = 2{,}89.$$

Ferner sind die Koeffizienten der Verteilung der letzterwähnten beiden Molekülgattungen zwischen Benzol und Wasser 67 für Naphthol und 39 für das nicht elektrolytisch gespaltene Molekül der Pikrinsäure. Somit muss für Benzol der Wert von

$$\mu_1' \mu_2' = \mu_1 \mu_2 \,.\, 67 \,.\, 39 = 7550$$

betragen, und wenn beide Molekülgattungen in äquivalenter Menge vorhanden sind, so beträgt ihre Konzentration

$$c_0 = \sqrt{\mu_1' \,.\, \mu_2'} = 86{,}9.$$

Nun ergab sich aber die Löslichkeit des Pikrats in Benzol zu 104,5; die gesättigte Lösung dieser Substanz muss also zum Bruchteile

$$\frac{c_0}{104{,}5} = 0{,}83$$

gespalten sein, während die Untersuchung des Gleichgewichts mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen bei Ueberschuss der einen oder andern Komponente für den Dissoziationsgrad der gesättigten Lösung 0,64—0,85 ergab.

Wir haben also aus der Dissoziation der am Pikrat gesättigten wässerigen Lösung und aus den Teilungskoeffizienten der Komponenten berechnen können, wie viel an dissoziierter Substanz eine an Pikrat gesättigte Lösung in Benzol enthielt.

IV. Kapitel.

Chemisches Gleichgewicht in Salzlösungen.

Reaktionsfähigkeit der Ionen. In den vorhergehenden Kapiteln haben wir die allgemeine Theorie kennen gelernt, die uns über das chemische Gleichgewicht in beliebigen Systemen bezüglich seiner Abhängigkeit vom Mengenverhältnis der reagierenden Bestandteile unterrichtet. Wir haben uns jedoch bisher noch nicht mit dem Falle beschäftigt, dass die freien Ionen an der Reaktion teilnehmen, d. h. noch nicht mit den wässerigen Lösungen der Elektrolyte, oder kurz gesagt, den Salzlösungen. Teils der Uebersichtlichkeit willen, teils um den Nachweis zu führen, dass die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation (wenigstens bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse) unabweisbar hinzugezogen werden muss, wenn man das Gesetz der Massenwirkung auch auf die Salzlösungen übertragen will, habe ich der Behandlung der letzteren ein besonderes Kapitel gewidmet.

Vom Standpunkte der Hypothese der elektrolytischen Dissoziation (S. 351) erledigt sich die ganze Frage durch den einfachen Schluss, dass die freien Ionen genau wie jede andere Molekülgattung proportional ihrer Konzentration (aktiven Masse) an einer Reaktion sich beteiligen müssen (vgl. besonders auch S. 389). Ohne irgend eine neue Hypothese einzuführen, sind wir nunmehr in den Stand gesetzt, das chemische Gleichgewicht zwischen elektrolytisch leitenden Stoffen in genau derselben einfachen Weise zu behandeln wie die Reaktionen zwischen lauter elektrisch neutralen Molekülgattungen. Und so enthalten denn die nachfolgenden Abschnitte eigentlich nichts prinzipiell Neues; aber sie werden uns viele neue überraschende Anwendungen des Guldberg-Waageschen Gesetzes bringen, die an Einfachheit und praktischer Bedeutung vielfach die früheren übertreffen werden, weil die Salzlösungen ja von jeher das besondere Interesse der Forschung rege erhielten. Das Verdienst, jenen Gesichtspunkt zur Geltung gebracht zu haben, gebührt Arrhenius.

Elektrolytische Dissoziation. Wenn eine elektrisch neutrale Molekülgattung A in Ionen zerfällt,

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots,$$

so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$Kc = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots,$$

worin c die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils, c_1, c_2 ... diejenigen der entstandenen Dissoziationsprodukte (Ionen) und K wie immer die Dissoziationskonstante bedeutet; natürlich entstehen die Ionen immer in elektrisch äquivalenter Menge. Für einen binären Elektrolyten wird

$$Kc = c_1^2;$$

oder da

$$c = \frac{1 - \alpha}{V}, \quad c_1 = \frac{\alpha}{V}$$

ist, wenn α den Dissoziationsgrad und V das Volumen bedeutet, das ein Mol des Elektrolyten enthält, so erhalten wir

$$KV(1 - \alpha) = \alpha^2,$$

woraus sich

$$\alpha = \frac{KV}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{KV}} - 1\right)$$

berechnet.

Zur Bestimmung von α kennen wir bereits zwei Methoden (S. 357), nämlich die Messung des osmotischen Druckes (bezw. Gefrierpunktes etc.) oder die des elektrischen Leitungsvermögens; letztere ist die bei weitem genauere und beruht auf der Formel

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Die obige von Ostwald[1]) zuerst auf die elektrolytische Dissoziation angewendete und experimentell geprüfte Formel hat sich an einer sehr grossen Anzahl organischer Säuren auf das beste bestätigen lassen; zum Belege sei eine von van't Hoff und Reicher[2]) mitgeteilte Tabelle angeführt.

Molekulares Leitungsvermögen der Essigsäure bei 14,1°.

v	λ	100 α beob.	100 α ber.	
0,994	1,27	0,402	0,42	
2,02	1,94	0,614	0,60	
15,9	5,26	1,66	1,67	
18,9	5,63	1,78	1,78	
1500	46,6	14,7	15,0	$\log K = 5{,}25 - 10$
3010	64,8	20,5	20,2	$\lambda_\infty = 316$
7480	95,1	30,1	30,5	
15000	129	40,8	40,1	
[∞	316	100	100]	

Die Uebereinstimmung zwischen den aus dem Leitungsvermögen bestimmten und nach der theoretischen Formel mittels $K = 0{,}0000178$ berechneten Dissoziationsgraden ist eine vorzügliche.

Da für die binäre gewöhnliche und elektrolytische Dissoziation die gleiche Form der Dissoziationsisotherme gültig ist, so treffen die S. 453 abgeleiteten Sätze auch für letztere zu, insbesondere ist die Konzentration der Ionen (und demgemäss auch das Leitungs-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2. 36 u. 270 (1888). Vgl. auch Planck, Wied. Ann. 34. 139 (1888).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 2. 779 (1888).

vermögen) eines binären Elektrolyten der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration proportional, wenn derselbe nur sehr wenig gespalten ist.

Bei den stark dissoziierten Säuren und Salzen schliesst sich die Formel den beobachteten Werten nicht an; es ist dies zum Teil vielleicht darauf zurückzuführen, dass die Bestimmung von $1 - \alpha = \frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty}$ wegen der geringen Verschiedenheit von λ_∞ und λ grosser Unsicherheit ausgesetzt ist; höchst wahrscheinlich aber ist hier aus noch unbekannten Gründen das elektrische Leitungsvermögen kein genaues Maass für den Dissoziationsgrad. Die Aufklärung dieses Punktes beansprucht hervorragende Wichtigkeit, hat sich jedoch noch nicht erbringen lassen.

Nach M. Rudolphi (Zeitschr. physik. Chem. 17. 385, 1895) ist bei stark dissoziierten Elektrolyten anstatt des Ausdrucks $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$ viel besser konstant der Ausdruck $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{V}}$, und zwar beträgt sein Wert für analog konstituierte Verbindungen ziemlich gleich viel. Van't Hoff machte wenig später (ibid. 18. 300, 1895) darauf aufmerksam, dass der Ausdruck $\frac{\alpha^{\frac{3}{2}}}{(1-\alpha)\sqrt{V}}$ oder das Quadrat desselben, nämlich $\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 V}$ ebenfalls sehr gut, ja sogar noch etwas besser konstant ist, als derjenige von Rudolphi. Berücksichtigt man, dass

$$c = \frac{1-\alpha}{V}, \quad c_1 = \frac{\alpha}{V},$$

so ergibt sich

$$\frac{c_1^2}{c^3} = \text{konst.},$$

d. h. es ist die dritte Potenz der Ionenkonzentration proportional dem Quadrate der nicht dissoziierten Moleküle. Wie F. Kohlrausch (ibid. 18. 662, 1895) betont, lässt sich der van't Hoffsche Ausdruck auch so deuten, dass das Verhältnis der Konzentrationen der unzersetzten Moleküle zu derjenigen der Ionen der Entfernung der nicht dissoziierten Moleküle proportional ist.

Elektrolytische Dissoziation und chemische Natur. Es entsteht nunmehr die Frage, wie die Grösse der elektrolytischen Dissoziation von der Natur des betreffenden Elektrolyten abhängt, eine Frage, die umso wichtiger ist, als die Reaktionsfähigkeit in ausgesprochenster Weise von jener Grösse abhängt. Im folgenden seien daher einige der wichtigsten bisher erkannten Regeln auf diesem Gebiete zusammengestellt, deren Kenntnis uns den Ueberblick über das chemische Gleichgewicht in Salzlösungen ausserordentlich erleichtern wird.

1. Die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des Thalliums und Silbers mit einbasischen Säuren sind in verdünnten Lösungen bei äquivalenten Konzentrationen gleich stark und zwar wie die S. 359 mitgeteilten, auf Chlorkalium bezüglichen Zahlen beweisen, sehr weitgehend dissoziiert.

2. Hingegen findet man bei den einbasischen Säuren und einsäurigen Basen die allergrössten Unterschiede; Stoffe wie Essigsäure, Ammoniak etc. sind in ein Zehntel normaler Lösung nur zu wenigen Prozenten, andere wie Salzsäure, Kali etc. ebenso stark dissoziiert wie die oben aufgezählten Salze.

3. Elektrolyte, wie Zinksulfat, Kupfersulfat u. s. w., die ebenfalls durch Dissoziation sich in zwei Ionen, jedoch von doppelter elektrischer Ladung, spalten, sind bedeutend weniger (Zink- und Kupfersulfat bei der Konzentration 1 g-Molekel pro Liter z. B. nur zu ca. 25 Prozent) dissoziiert (vgl. auch S. 360).

4. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei denjenigen Elektrolyten, die in mehr als zwei Ionen sich spalten; nach dem, was man bisher darüber weiss, findet hier im allgemeinen eine stufenweise Dissoziation statt; so zerfällt Schwefelsäure nicht glattauf in die SO_4-Gruppe mit doppelter negativer elektrischer Ladung und die beiden Wasserstoffionen mit je einer einfachen positiven Ladung, sondern der Zerfall verläuft nach den beiden Reaktionsgleichungen

$$\text{I. } H_2SO_4 = H\overline{SO}_4 + \overset{+}{H}$$

$$\text{II. } H\overline{SO}_4 = \overline{\overline{SO}}_4 + \overset{+}{H},$$

und ähnlich dürfte es bei Stoffen wie $BaCl_2$, K_2CO_3 u. s. w. der Fall sein. Im allgemeinen gilt aber auch hier der Satz: Analog zusammengesetzte Salze sind in äquivalenten Lösungen gleich stark elektrolytisch dissoziiert. Allein dieser Satz ist keine Regel von ausnahmsloser Gültigkeit; so sind zwar die Chloride des Calciums, Strontiums, Baryums, Magnesiums, Kupfers nahe gleich, die analog konstituierten Chloride des Kadmiums und des Quecksilbers jedoch viel weniger stark in die Ionen gespalten.

Von der Dissoziation z. B. $\overset{+}{Pb}\overline{Cl} \mid Cl$, $\overset{+}{K} \mid \overline{KSO_4}$ etc. kann man von vornherein mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass sie der bisher für alle aus zwei einwertigen Ionen kombinierten Neutralsalze als gültig befundenen Regel gehorchen, also der z. B. des Chlorkaliums (vgl. oben unter 1) gleich sein wird. Für Bleichlorid hat kürzlich v. Ende (Dissertation, Göttingen 1900) diesen Satz experimentell bestätigt gefunden.

5. Viele mehrbasische Säuren leiten in einem weiten Konzentrationsintervall ebenso wie einbasische, d. h. es ist auf sie die S. 493 für binäre Elektrolyte abgeleitete Gleichung der Dissoziationsisotherme anwendbar; erst bei grossen Verdünnungen beginnen sie auch das zweite, dritte u. s. w. Wasserstoffion abzuspalten. Der Umstand, dass es zur Abspaltung weiterer Wasserstoffionen immer grösserer Verdünnungen bedarf, deutet darauf hin, dass der Säurerest die weiteren Quanta negativer Elektrizität immer schwieriger aufnimmt.

6. Mit der Temperatur ändert sich die elektrolytische Dissoziation verhältnismässig sehr wenig und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur langsam bald ab, bald zu (im Gegensatze zur gewöhnlichen, die mit der Temperatur fast stets rapide anwächst).

Man kann die obigen Regeln, wie Ostwald[1]) gezeigt hat, sehr gut zur Ermittlung der Basizität der Säuren verwenden; da mit jener Grösse der Dissoziationszustand, z. B. des Natriumsalzes der betreffenden Säure, in ausgesprochener Weise sich ändert, so verschafft die einfache Untersuchung des Leitungsvermögens in seiner Abhängigkeit von der Konzentration Aufklärung über jenen Punkt. Natürlich kann die gleiche Frage durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung entschieden werden.

Affinitätsgrössen organischer Säuren. Von Ostwald[2]), dessen ausgedehnten Forschungen man in erster Linie die Kenntnis der hier obwaltenden Verhältnisse verdankt, ist im Verein mit seinen Schülern besonders dem Probleme Aufmerksamkeit geschenkt worden, wie die elektrolytische Dissoziationsfähigkeit organischer Säuren und Basen mit dem Bau ihres Radikals zusammenhängt. Es ist hier leider nicht der Raum, auf die vielen interessanten Einzelheiten einzugehen, welche die Forschung auf diesem Gebiete erbracht hat, und es sei nur erwähnt, dass die Dissoziationskonstanten oder wie man sie aus weiter unten darzulegenden Gründen auch bezeichnet „Affinitätsgrössen", die wie S. 492 gezeigt sich mit grosser Genauigkeit ermitteln lassen, in ausgesprochenster Weise mit der Konstitution des Radikals variieren. Es ist noch nicht gelungen, die Beziehung zur Konstitution etwa in der Weise klarzustellen, dass man den Wert der Dissoziationskonstanten aus jener zahlenmässig ableiten könnte, vielmehr beschränken sich die bisher erkannten Gesetzmässigkeiten auf den oft auch zahlenmässig angebbaren Einfluss, den gewisse Radikale bei ihrer Substitution ausüben.

Danach lassen sich die Radikale scharf in negativierende und positivierende scheiden, je nachdem sie die Aufnahme einer negativen (An-)Ionenladung begünstigen (Säuren), also einer positiven (Kat-)Ionenladung erschweren, oder umgekehrt.

Negativierend wirkt die Substitution von: aromatischen Radikalen (z. B. C_6H_5), Hydroxyl, Schwefel, Halogenen, Karboxyl, Nitril, Cyan; positivierend: Fettradikale (z. B. CH_3), Wasserstoffaddition, und insbesondere die Amidogruppe.

Dies zeigt z. B. folgende Reihe von Säuren mit ihren Affinitätskonstanten K

	$100\,K$
Essigsäure CH_3COOH	0,00180
α-Toluylsäure $CH_2(C_6H_5)COOH$ . . .	0,00556
Glykolsäure $CH_2(OH)COOH$	0,0152
Thiacetsäure CH_3COSH	0,0469
Chloressigsäure $CH_2ClCOOH$	0,155

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 74 (1887), **2.** 901 (1888).

[2]) Journ. pr. Chem. **31.** 433 (1885); Zeitschr. physik. Chem. **3.** 170 u. 418 (1889). Walker, ibid. **4.** 319 (1889); Bethmann, ibid. **5.** 385; Bader, ibid. **6.** 289 (1890); Walden, ibid. **8.** 433 (1891); Bredig, ibid. **13.** 289 (1894).

	100 K
Trichloressigsäure CCl_3COOH	121
Malonsäure $CH_2(COOH)COOH$ . . .	0,158
Cyanessigsäure $CH_2(CN)COOH$ . . .	0,370
Propionsäure $CH_2(CH_3)COOH$	0,00134
Glykokol $CH_2(NH_2)COOH$	sehr klein

und von Basen:

Ammoniak NH_4OH	0,0023
Methylamin $NH_3(CH_3)OH$	0,050
Benzylamin $NH_3(CH_2C_6H_5)OH$ . . .	0,0024
Anilin $NH_3(C_6H_5)OH$	0,000000011

Von erheblichem Einfluss auf die Wirkung des Substituenten ist seine räumliche Entfernung von der Stelle der Molekel, an welcher die Dissoziation, also die Aufnahme der Ionenladung, erfolgt; je näher an dieser die Substitution, umso wirksamer ist sie; so ist 100 K bei

o-Nitrobenzoesäure 0,616 > m-Nitrobenzoesäure 0,0345

$$\frac{\text{Trichloressigsäure}}{\text{Essigsäure}} = \frac{CCl_3—COOH}{CH_3—COOH}\ \frac{121}{0{,}00180} > \frac{\text{Trichlormilchsäure}}{\text{Milchsäure}} = \frac{CCl_3.CHOH.COOH}{CH_3.CHOH.COOH}\ \frac{0{,}465}{0{,}0138}$$

Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_3OH$ 0,0024 > Toluidin $CH_3C_6H_4NH_3OH$ ca. 10^{-12}

Oxalsäure $\mathbf{COOH}—COOH$ 10 > Malonsäure $\mathbf{CO_2H}.CH_2.\mathbf{CO_2H}$ 0,158 > Bernsteinsäure $\mathbf{CO_2H}.CH_2.CH_2.\mathbf{CO_2H}$ 0,00665.

Bereits S. 341 stiessen wir auf ähnliche Verhältnisse, als wir den Einfluss eingeführter Radikale auf die Lichtabsorption des Chromophors betrachteten. Die hohe Bedeutung, welche die Affinitätsgrössen gerade für stereochemische Betrachtungen besitzen, springt in die Augen; tatsächlich sind sie denn auch bereits mit Erfolg wiederholt nach dieser Seite hin verwertet worden.

Besonders interessant sind die Verhältnisse bei den Dikarbonsäuren: analog wie bei obigem Vergleich von Oxalsäure-Malonsäure-Bernsteinsäure ist für die Affinitätskonstanten der isomeren Maleïn- und Fumarsäure die gegenseitige Nähe der beiden Karboxyle massgebend; so ist zwar

$$\text{Maleïnsäure}\ \begin{matrix}H.C.COOH\\H.\ddot{C}.COOH\end{matrix}\ 1{,}17 > \text{Fumarsäure}\ \begin{matrix}H.C.COOH\\COOH.\ddot{C}.H\end{matrix}\ 0{,}093;$$

dagegen findet die Dissoziation des H-Ions der zweiten Karboxylgruppe bei der Fumarsäure viel früher statt als bei der Maleïnsäure, welche bis über 80% nur als einbasische Säure sich dissoziiert. Die Erklärung dafür ist nach Ostwald (Zeitschr. physik. Chem. 9. 553, 1892) in der elektrostatischen Abstossung zwischen einer negativen Ladung und einer andern gleichnamigen zu finden, so dass die Ladung infolge der Dissoziation des ersten H-Ions die des zweiten umso wirksamer hindert, je näher sich die beiden Karboxyle stehen, die bei Dissoziation die gleichnamige Ladung aufzunehmen haben.

Das Prinzip, welches den soeben kurz charakterisierten Forschungen zu Grunde liegt und das wir bereits S. 290 erwähnten, besteht in der Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung der Reaktions-

fähigkeit verschiedener Elemente oder Radikale im Moleküle; die Messung der elektrolytischen Dissoziationskonstante einer Säure bedeutet nämlich, wie wir weiter unten klar erkennen werden, nichts anderes als die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit, die der Säurewasserstoff in wässeriger Lösung besitzt. Anstatt der Reaktionsfähigkeit des Säurewasserstoffs könnte man natürlich ebenso gut, d. h. mit der Aussicht auf ähnliche Erfolge, diejenige eines anderen Elements oder Radikals im Moleküle untersuchen, nur handelt es sich darum, eine Methode ausfindig zu machen, um jene Reaktionsfähigkeit hinreichend scharf und unter gut vergleichbaren Verhältnissen bestimmen zu können. Um vergleichbare Verhältnisse zu haben, wird es wohl stets am einfachsten sein, die Reaktionsfähigkeit in einem gleichen Lösungsmittel zu bestimmen; zur quantitativen Ermittlung der Reaktionsfähigkeit des betreffenden Radikals wird es sich um die Messung eines geeigneten chemischen Gleichgewichts handeln. So wäre es z. B. von hohem Interesse, die Frage nach der Fähigkeit der Stickstoffbasen, Salzsäure (oder eine andere Säure) zu addieren, in einem weiten Umfange zu untersuchen; dies würde z. B. sehr einfach nach einer der Jelletschen Methode (S. 450) nachgebildeten sich ermöglichen, indem man die zu untersuchende Base gleichzeitig mit einer optisch aktiven um die Säure konkurrieren liesse.

Historisch sei bemerkt, dass als erster Menschutkin (S. 447) ein Affinitätsproblem in grösserem Umfange angegriffen hat; vielleicht wäre die Ausbeute seiner umfangreichen Untersuchungen grösser gewesen, wenn der Gleichgewichtszustand der Esterbildung unter besser vergleichbaren Umständen, z. B. in einem geeigneten Lösungsmittel, untersucht worden wäre.

Schliesslich seien ausser den oben bereits angeführten für einige der wichtigsten Säuren die Affinitätskonstanten mitgeteilt:

Säure	$100\,K$
Aepfelsäure $C_2H_3(OH)(CO_2H)_2$	0,0395
Ameisensäure $HCOOH$	0,0214
Benzoesäure $C_6H_5.COOH$	0,0060
Buttersäure $C_3H_7.COOH$	0,00149
Salizylsäure $C_6H_4(OH).COOH$	0,102
Zimtsäure $CH(C_6H_5).CH.CO_2H$	0,00355

Einige sehr schwache Säuren hat Walker[1]) unter Anwendung sehr reinen Wassers direkt aus der Leitfähigkeit — indirekte Methoden zur Bestimmung der Dissoziation äusserst schwacher Säuren werden wir weiter unten kennen lernen — ermitteln können; zum Vergleich ist Essigsäure vorangestellt:

	$K\,10^{10}$
Essigsäure $C_2H_3O_2$—H	180000
Kohlensäure HCO_3—H	3040

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **32.** 137 (1900).

	$K\ 10^{10}$
Schwefelwasserstoff HS—H	570
Borsäure H_2BO_3—H	17
Blausäure CN—H	13
Phenol C_6H_5O—H	1,3

Gemisch zweier gleichioniger Elektrolyte. Wir untersuchen zunächst als einfachsten Fall des Gleichgewichts zwischen mehreren Elektrolyten die Reaktion, die beim Zusammenbringen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion sich vollzieht, z. B. zweier Säuren, denen das Wasserstoffion ja das gemeinsame ist. Ohne Rechnung lässt sich ihr Verlauf übersehen. Wenn zu einer Säurelösung bei konstant gehaltenem Volum eine zweite Säure gefügt, also etwa die zweite in reiner Form zu einer verdünnten wässerigen Lösung der ersten hinzugesetzt wird, so vergrössern wir die Konzentration der Wasserstoffionen; die unmittelbare Folge davon ist, dass der undissoziierte Anteil der ersten Säure nicht mehr der hiedurch bedingten Vergrösserung des Produktes der aktiven Massen ihres negativen Bestandteils und des Wasserstoffions das Gleichgewicht zu halten vermag, d. h. die Dissoziation der Säure geht zurück. Wir haben hier also dieselbe Erscheinung wie bei Zusatz freien Chlors zu Phosphorpentachlorid, nämlich die Zurückdrängung der Dissoziation durch Hinzufügung eines der Dissoziationsprodukte (S. 440).

Um die Verhältnisse quantitativ zu übersehen, brauchen wir nur das Massenwirkungsgesetz anzuwenden. Bedeutet c die Konzentration der elektrisch neutralen Moleküle, c_1 die der beiden Ionen, wo also $c + c_1 = C$ der Gesamtkonzentration entspricht, so wird

$$Kc = c_1^2.$$

Fügt man jetzt von einem zweiten Elektrolyten hinzu, welcher ein Ion mit dem ersten gemeinschaftlich besitzt, und betrage die Konzentration der zugesetzten Menge dieses Ions c_0, so muss der nunmehr sich herstellende Gleichgewichtszustand der Bedingung

$$Kc' = c_1'(c_1' + c_0)$$

genügen, wo $c' + c_1'$ natürlich wieder gleich C sein muss. c' wird offenbar grösser als c, und umgekehrt c_1 grösser als c_1' sein, d. h. die Dissoziation des Elektrolyten geht zurück, wenn man einen zweiten gleichionigen hinzufügt, und zwar in genau berechenbarer Weise.

Qualitativ kann man diese Erscheinung sehr schön an einer Lösung von Paranitrophenol demonstrieren; das negative Ion dieser Säure ist intensiv gelb gefärbt, während das elektrisch-neutrale Molekül farblos ist. Fügt man daher zu der wässerigen Lösung dieser Substanz irgend eine Säure, so verschwindet die gelbliche Färbung so gut wie völlig, weil die an sich geringfügige Dissoziation der erwähnten schwachen Säure bereits durch einen geringen Zusatz von Wasserstoffionen fast auf Null herabgedrückt wird. (Vgl. hierzu den Abschnitt w. u. „Theorie der Indikatoren".)

Die quantitative Prüfung obiger Sätze geschah durch Arrhenius[1]) in der Weise, dass z. B. zu Essigsäure essigsaures Natrium hinzugefügt und die Inversionsgeschwindigkeit von in der Lösung befindlichem Rohrzucker bestimmt wurde, welche, wie in der chemischen Kinetik ausführlicher auseinandergesetzt werden wird, ein Maass für die Anzahl freier, in der Lösung befindlicher Wasserstoffionen bildet. So betrug dieselbe, als in einem Liter 1/4 Molekül Essigsäure sich befand, 0,74, und als die äquivalente Menge von Natriumacetat hinzugefügt wurde, sank sie auf 0,0105, während sich 0,0100 berechnen würde.

Mischt man beliebige Volumina zweier gleichioniger Elektrolyte, z. B. zweier Säuren, so wird sich im allgemeinen der Dissoziationszustand jeder derselben infolge der Vermischung ändern und demgemäss das elektrische Leitungsvermögen der Mischung ein anderes werden, als es dem Mittel der Leitungsvermögen der ungemischten Bestandteile entspricht. Wählt man aber die Konzentration der beiden Säuren so, dass sie im Liter die gleiche Anzahl freier Wasserstoffionen enthalten (sogenannte „isohydrische Lösungen"), so ändert beim Vermischen keine ihren Dissoziationszustand; bedeuten nämlich für die eine Lösung c und c_1 die Konzentrationen der elektrisch neutralen Moleküle und der Ionen, k die Dissoziationskonstante, so dass die Beziehung besteht

$$kc = c_1^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

und gilt für die zweite Lösung entsprechend

$$KC = C_1^2, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

so werden, wenn man von der ersten Lösung das Volum v mit dem Volum V der zweiten Lösung versetzt, die Konzentrationen der elektrisch neutralen Moleküle und des nicht gemeinsamen Ions

$$c,\ c_1,\ C,\ C_1$$

übergehen in

$$\frac{cv}{V+v},\ \frac{c_1 v}{V+v},\ \frac{CV}{V+v},\ \frac{C_1 V}{V+v},$$

während die Konzentration des beiden Lösungen gemeinsamen Ions den Wert $\frac{C_1 V + c_1 v}{V+v}$ annimmt. Die Gleichgewichtsbedingungen erhalten wir für die gemeinschaftliche Lösung durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf beide Elektrolyte

$$kc = c_1 . \frac{C_1 V + c_1 v}{V+v}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

$$KC = C_1 . \frac{C_1 V + c_1 v}{V+v}; \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

diese Gleichungen (1) bis (4) sind aber nur erfüllt, wenn

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **5.** 1 (1890); vgl. auch **2.** 284 (1888) und Wied. Ann. **30.** 51 (1887).

$$C_1 = c_1,$$

d. h. es findet beim Vermischen isohydrischer Lösungen in der Tat keine Verschiebung des Dissoziationszustandes statt, und es muss daher das Leitungsvermögen der Mischung dem Mittel aus denjenigen der beiden Lösungen gleich sein, was die Erfahrung gut bestätigt.

Mischt man zwei Lösungen gleichstarker Elektrolyte von gleicher Dissoziationskonstante (z. B. zwei Chloride einwertiger Basen), so enthalten sie das gemeinschaftliche Ion nur dann in gleicher Konzentration, wenn sie äquivalent sind; daraus folgt, dass in einem Gemische solcher Elektrolyte jeder gleich stark und zwar ebenso stark dissoziiert ist, als wenn er allein eine Lösung von einer der Gesamtkonzentration entsprechenden Gehalte bildete.

Der Fall, dass wir ein Gemisch zweier Säuren in Lösung haben, ist nach den obigen Entwicklungen leicht zu behandeln, insbesondere auch die Frage, wie sich die Leitfähigkeit eines Gemisches zweier Säuren mit fortschreitender Verdünnung ändert; Näheres darüber vgl. A. Hakemann, Zeitschr. physik. Chem. **15**. 159 (1894). Besonders interessant ist das Ergebnis, dass die nach S. 494 aus der Leitfähigkeit berechnete „Dissoziationskonstante" eines Gemisches zweier Säuren keineswegs konstant bleibt, sondern stark mit der Verdünnung variiert, so dass man darauf, wie schon Ostwald früher zeigte, ein Kriterium der Reinheit einer untersuchten Säure gründen kann.

Gleichgewicht zwischen beliebigen Elektrolyten. Bedeutend komplizierter wird der Gleichgewichtszustand, wenn zwei binäre Elektrolyte, die kein gemeinsames Ion besitzen, in Lösung sich befinden; dann sind acht verschiedene Molekülgattungen in der Lösung zu unterscheiden, nämlich die vier freien Ionen und die vier elektrisch neutralen Moleküle, welche durch Kombination der ersteren entstehen können. Bei einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes können vier Reaktionen nebeneinander verlaufen, nämlich die Dissoziationen der elektrisch neutralen Moleküle in die Ionen, welchen je eine Gleichgewichtsbedingung von der Form

$$Kc = c_1 c_2$$

entspricht, worin K die betreffende Dissoziationskonstante, c die Konzentration der elektrisch neutralen Molekülgattung und c_1 und c_2 diejenigen der beiden Ionen bedeuten. Man überzeugt sich leicht, dass bei Kenntnis der Dissoziationskonstanten und der Gesamtkonzentrationen, zu welch letzteren die chemische Analyse führt, das Gleichgewicht eindeutig bestimmt ist und seine Ermittlung also nur mehr (allerdings meistens nicht unbeträchtliche) Schwierigkeiten rein rechnerischer Art bietet. Allein auf Grund der Tatsache insbesondere, dass die binären, aus einwertigen Radikalen kombinierten Salze im gleichen und zwar sehr vorgeschrittenen Dissoziationszustande sich befinden, ergeben sich wesentliche Vereinfachungen, die sich nach Arrhenius[1]) in folgende Sätze zusammenfassen lassen:

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **5**. 1 (1890).

1. Der Dissoziationsgrad einer schwachen Säure ist bei Anwesenheit von Salzen dieser Säure der Salzmenge umgekehrt proportional.

2. Wenn in der gleichen Lösung eine schwache Säure und mehrere stark dissoziierte Elektrolyte sich befinden, so berechnet man ihren Dissoziationsgrad in derselben Weise, wie wenn die dissoziierten Teile jener Elektrolyte dissoziierte Teile eines Salzes (z. B. des Na-Salzes) dieser Säure wären.

Es bedarf wohl kaum noch eines besonderen Hinweises, dass auch der Fall, dass beliebig viele Elektrolyte in Lösung sich befinden, durch Anwendung der obenstehenden Gleichung sich erledigt; ehe wir hierauf weiter eingehen, wollen wir jedoch den bisher noch nicht behandelten Fall betrachten, dass das Wasser am Gleichgewichte sich beteiligt, d. h. dass Wasserstoff- und Hydroxylionen miteinander reagieren.

Neutralisationsvorgang. Bereits aus der Tatsache, dass Wasser umso schlechter leitet, je sorgfältiger es gereinigt wird, und dass demgemäss die Spuren von Leitfähigkeit, welche man an dem sorgfältigst gereinigten Wasser antrifft, zum grossen Teile auf Verunreinigungen mit leitenden Salzen zu schieben sind, kann man schliessen, dass Wasser äusserst wenig in seine Ionen gespalten ist.

Hieraus folgt nun unmittelbar, dass die Ionen des Wassers nur in ganz minimaler Menge nebeneinander existenzfähig sind; bringen wir also zwei Elektrolyte, von denen einer beim Zerfall ein Wasserstoffion, der andere ein Hydroxylion liefert, in wässeriger Lösung zusammen, mischen wir mit anderen Worten eine Säure mit einer Basis, so wird in allen Fällen die gleiche Reaktion

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{O}H = H_2O,$$

und zwar so gut wie absolut vollständig, d. h. bis zum Verbrauch einer der reagierenden Komponenten vor sich gehen. Diese Reaktion, deren Notwendigkeit wir soeben theoretisch abgeleitet haben, ist nun in der Tat wohl bekannt und von höchster Wichtigkeit; man nennt sie den Neutralisationsvorgang.

Sind Säure und Basis beide stark vollständig dissoziiert, so wird obige Reaktion die einzige sein, die sich abspielt, woraus sich sofort eine sehr bemerkenswerte Folgerung ergibt, auf die Arrhenius hinwies: der gleichen Reaktion muss eine gleiche Wärmetönung entsprechen, und es muss daher beim Mischen einer beliebigen starken Basis mit einer beliebigen starken Säure in einer genügend grossen Wassermenge stets dieselbe Wärmeentwicklung erfolgen, was die Erfahrung bestätigt (vgl. das Kapitel „Thermochemie" I). Sind Säure oder Basis hingegen nicht völlig dissoziiert, so finden neben obiger Reaktion noch andere statt, nämlich der Zerfall in Ionen, und da dieser ebenfalls mit einer, wenn auch häufig sehr geringfügigen Wärmetönung verknüpft ist, so beobachtet man unter diesen Umständen eine etwas veränderte Neutralisationswärme.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, angewandt auf die Dissoziation des Wassers, liefert, da die aktive Masse des Lösungsmittels konstant sein muss (S. 457), einfach die Beziehung, dass in verdünnten wässerigen Lösungen das Produkt der Konzentrationen der Wasserstoffionen $[\overset{+}{H}]$ und der Hydroxylionen $[\overset{-}{OH}]$ konstant sein muss; beträgt die in reinem Wasser für beide Ionen gleiche Konzentration c_0, so haben wir also

$$[\overset{+}{H}][\overset{-}{OH}] = c_0^2.$$

Elektrolytische Dissoziation des reinen Wassers. Obwohl es zunächst sehr schwierig erscheint, die ja überaus kleine Dissoziation des reinen Wassers zu bestimmen, so ist in den letzten Jahren dies Problem von verschiedenen Forschern nach sehr mannigfachen Methoden und in sehr guter Uebereinstimmung gelöst worden.

1. Die elektromotorische Kraft der Säure-Alkalikette lässt mit Hilfe der osmotischen Theorie der Stromerzeugung (Buch IV, Kap. 7) die Konzentration der Wasserstoffionen in einer Alkalilösung berechnen; man findet so z. B., dass sie bei 19° in einer normalen Lösung einer stark (zu 80%) dissoziierten Basis $0{,}8 \cdot 10^{-14}$ beträgt. Es folgt so für diese Lösung

$$[\overset{+}{H}] = 0{,}8 \cdot 10^{-14}, \quad [\overset{-}{OH}] = 0{,}8; \text{ somit } c_0 = 0{,}8 \cdot 10^{-7} \text{ bei } 19°.$$

Für eine höhere Temperatur ergab sich auf gleichem Wege[1])

$$c_0 = 1{,}19 \cdot 10^{-7} \text{ bei } 25—26°.$$

Gleichzeitig suchten Ostwald (Zeitschr. physik. Chem. **11**, 521, 1893) und Arrhenius (ibid. **11**, 805, 1893) auf diesem Wege c_0 zu berechnen; ich zeigte bald darauf, dass die Rechnung etwas anders zu führen ist, als von diesen Forschern geschehen (ibid. **14**, 155, 1894), wobei sich der oben angeführte Wert ergab.

2. Einen zweiten Weg liefert die Bestimmung der hydrolytischen Spaltung der Salze, deren Theorie wir weiter unten S. 517 entwickeln werden. Arrhenius[2]) fand so

$$c_0 = 1{,}1 \times 10^{-7} \text{ bei } 25°.$$

3. Auf die Verseifung von in Wasser gelösten Estern wirken sowohl Wasserstoffionen wie Hydroxylionen beschleunigend; indem Wijs[3]) auf Vorschlag van't Hoffs die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in reinem Wasser bestimmte, berechnete er nach einer von van't Hoff gegebenen Theorie (vgl. das nachfolgende Kap. S. 548)

$$c_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-7} \text{ bei } 25°.$$

---

[1]) Löwenherz, Zeitschr. physik. Chem. **20**. 283 (1896).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **11**. 805 (1893).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **12**. 514 (1893).

4. Schliesslich gelang es Kohlrausch und Heydweiller[1]), Wasser so weit zu reinigen, dass sich seine eigene, d. h. die von den Verunreinigungen befreite Leitfähigkeit ermitteln liess.

Aus früheren Arbeiten von Kohlrausch war nämlich bekannt, dass Wasser umso schlechter leitend wird, je sorgfältiger man es reinigt; aus der erwähnten Untersuchung aber geht hervor, dass schliesslich ein Grenzwert erreicht wird, der anscheinend nicht überschritten werden kann, d. h. dass das Wasser eine merkbare eigene Leitfähigkeit besitzt. Die Reinigungsmethode bestand in der Destillation im Vakuum. Ein U-förmiges Rohr, dessen einer Schenkel in ein grösseres Reservoir, dessen anderer Schenkel in ein kleineres Widerstandsgefäss endigte, wurde mit bereits möglichst gut gereinigtem Wasser beschickt und mit der Quecksilberpumpe hierauf längere Zeit ausgekocht. Durch gelindes Erwärmen des grösseren Gefässes wurde ein Bruchteil des Wassers in das Widerstandsgefäss hinüber destilliert und auf Leitfähigkeit untersucht.

Bei 18° beträgt die Leitfähigkeit des reinsten Wassers $0{,}0384 \cdot 10^{-6}$ Ohm/cm (diejenige gewöhnlichen guten Wassers beträgt ca. 2×10^{-6}); der Temperaturkoeffizient bei 18° beträgt 5,8%, ist also bedeutend grösser als derjenige von Salzlösungen (2—2,5%) und derjenige des gewöhnlichen destillierten Wassers (etwa 2%).

Aus der von Kohlrausch und Heydweiller gefundenen Leitfähigkeit lässt sich der Grad der elektrolytischen Dissoziation des Wassers berechnen; es ist die Leitfähigkeit nach S. 363

$$\varkappa = \eta_0 (u + v) = 0{,}0384 \times 10^{-6},$$

worin u, die Beweglichkeit des Wasserstoffions, 318 und diejenige v des Hydroxylions 174 beträgt; daraus berechnet sich die Ionenkonzentration c_0 des reinen Wassers in g-Ionen pro Liter ($= 1000\ \eta_0$)

$$c_0 = \frac{1000\,\varkappa}{u + v} = 0{,}78 \times 10^{-7} \text{ bei } 18°;$$

bei 25° findet sie sich zu $1{,}05 \times 10^{-7}$; d. h. in befriedigender Uebereinstimmung zu den oben besprochenen, auf ganz anderen Wegen gefundenen Werten.

Auch der überraschend grosse Temperaturkoeffizient des reinen Wassers wurde bereits von Arrhenius vorhergesagt und sogar quantitativ richtig berechnet (Näheres vgl. Buch IV, Kap. 3).

Offenbar ist bei Wasser noch eine zweite elektrolytische Dissoziation möglich, nämlich

$$\overset{-}{O}H = \overset{=}{O} + \overset{+}{H},$$

d. h. das Wasser ist als eine zweibasische Säure aufzufassen. Da nun die Abspaltung des zweiten Wasserstoffatoms bei zweibasischen Säuren

[1]) Wied. Ann. **53.** 209 (1894).

immer sehr viel schwieriger erfolgt als die des ersten, so haben wir auch hier zu erwarten, dass die zweite Stufe der elektrolytischen Dissoziation des Wassers äusserst geringfügig ist, dass also Wasser die doppelt negativ geladenen Sauerstoffionen nur in ganz ungeheuer geringer Menge enthält. Näheres über den Grad dieser zweiten Dissoziation ist noch nicht bekannt.

Allgemeinster Fall des homogenen Gleichgewichts. Die Erwägungen des vorstehenden Abschnitts gestatten uns nun schliesslich, auch die letzte Beschränkung, dass nämlich die Ionen des Wassers nicht unter den reagierenden Molekülgattungen sich befinden, fallen zu lassen und somit das Gleichgewicht in einer Lösung, die beliebige Elektrolyte enthält, allgemein zu entwickeln. Dies wird durch folgende Sätze ermöglicht:

1. Die Gesamtmenge von jedem Radikal, das in der Lösung teils als freies Ion, teils gebunden an andere Ionen vorhanden ist, kennt man entweder durch die Versuchsbedingungen, oder sie kann durch Analyse ermittelt werden.

2. Für jede Ionenkombination haben wir eine Gleichung, wonach die nicht dissoziierte Menge pro Volumeinheit dem Produkt der Konzentrationen der in der Kombination enthaltenen Ionen proportional ist; der Proportionalitätsfaktor ist die Dissoziationskonstante, die nach S. 494 für die meisten Molekülgattungen bekannt ist und nötigenfalls durch Untersuchung derselben für sich allein (durch Leitungsvermögen, Gefrierpunkt u. dergl.) bestimmt werden kann.

3. Wasserstoff- und Hydroxylionen sind nebeneinander nur in äusserst geringer Menge existenzfähig; ihr Produkt ist eine (nahe) konstante und zwar äusserst kleine Grösse (0,64 bezw. $1{,}14 \times 10^{-14}$ bei 18 bezw. 25°).

Durch die Formeln, die die unmittelbare Anwendung dieser Sätze liefert, ist der Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt, d. h. man vermag in jedem Falle anzugeben, welcher Bestandteil jedes Radikals als freies Ion und welcher Bestandteil gebunden an andere Ionen in der Lösung vorhanden ist, wenn man die Gesamtmengen jedes Radikals und die Dissoziationskonstanten sämtlicher Ionenkombinationen kennt.

Es ist dies ein Resultat von der grössten Wichtigkeit; es bedeutet nämlich eine teilweise Lösung der Aufgabe, welche als das Endziel der Verwandtschaftslehre anzusehen ist, nämlich die gegenseitige Reaktionsfähigkeit der Stoffe durch gewisse, ihnen eigentümliche Zahlenkoeffizienten auszudrücken. Derartige Koeffizienten sind eben die Dissoziationskoeffizienten der Elektrolyte, deren Kenntnis es ermöglicht, die Art der Einwirkung vorherzusehen, welche zwischen ihnen in verdünnter Lösung statthat. Wir werden später zu dem Resultate gelangen, dass man bei Kenntnis der Löslichkeiten der festen Salze auch den Gleichgewichtszustand eindeutig

bestimmen kann, welcher sich in verdünnter Lösung bei Gegenwart fester (schwerlöslicher) Salze herstellt.

In den folgenden Abschnitten mögen einige Anwendungen die Bedeutung obigen Resultats dem Verständnisse näher bringen.

Verteilung einer Basis zwischen zwei Säuren. Die früher vielfach, aber ohne die Anschauungen der Dissoziationstheorie unzulänglich diskutierte Frage, wie sich eine Basis zwischen zwei Säuren, die in grösserer als zur Sättigung jener hinreichenden Menge, oder eine Säure zwischen zwei Basen verteilt, die ebenfalls in grösserer als zur Sättigung der Säure ausreichenden Menge vorhanden sind, lässt sich nun ganz allgemein beantworten. Durch die absoluten Mengen jedes der vier Radikale in der Lösung (zwei Säureradikale, das basische Radikal und das Wasserstoffion bezw. zwei basische Radikale, ein Säureradikal und das Hydroxylion) und die Dissoziationskonstanten der vier elektrisch neutralen Molekülgattungen, die man aus ihnen kombinieren kann, ist der Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt, und seine Berechnung bietet nur noch Schwierigkeiten rein rechnerischer Art, die allerdings häufig nicht ganz unbedeutend, aber nie unüberwindlich sind.

Als Beispiel einer derartigen Rechnung wollen wir folgenden einfachen Fall durchführen. Es mögen zwei schwache (wenig dissoziierte) einbasische Säuren SH und S'H um eine Basis, z. B. NaOH, konkurrieren, und zwar seien in dem Volumen V je ein Mol der drei Elektrolyte zugegen. Die Menge des nicht dissoziierten Teiles von SH sei x und die von S'H demgemäss $1 - x$; von der ersten Säure ist also die Menge $1 - x$ von der Basis mit Beschlag belegt worden und zwar in zweierlei Weise, indem teils das negative Radikal als freies Ion die äquivalente Menge des positiven Radikals der Basis elektrisch neutralisiert, teils auch beide Radikale zum elektrisch neutralen Moleküle SNa zusammengetreten sind. Der erste Bruchteil betrage $\alpha_1 (1 - x)$ und der zweite demgemäss $(1 - \alpha_1)(1 - x)$, worin α_1 den Dissoziationsgrad des Salzes SNa bedeutet. Von der zweiten Säure hat dann die Basis die Menge x mit Beschlag belegt und zwar die Menge $\alpha_2 x$ in Gestalt negativer Ionen S', während die Menge $(1 - \alpha_2)x$ zur Bildung elektrisch neutraler Moleküle von der Zusammensetzung S'Na verwendet wurde, wo α_2 den Dissoziationsgrad des Salzes S'Na bedeutet. Ausserdem wird noch ein Bruchteil der beiden Säuren elektrolytisch dissoziiert sein, und zwar betrage die Menge der freien H-Ionen γ; da aber nach Voraussetzung beide Säuren schwach sind und ausserdem noch die Dissoziation durch Gegenwart von Neutralsalz sehr stark zurückgedrängt ist, so wird γ eine im Vergleich zu x und $1 - x$ verschwindend kleine Grösse vorstellen.

Wir haben nun die Gleichung der Dissoziationsisotherme auf folgende vier Dissoziationen anzuwenden:

$$\text{I. } NaS = \overset{+}{Na} + \overset{-}{S} \qquad \text{III. } HS = \overset{+}{H} + \overset{-}{S}$$

$$\text{II. } NaS' = \overset{+}{Na} + \overset{-}{S'} \qquad \text{IV. } HS' = \overset{+}{H} + \overset{-}{S'}.$$

Für die beiden ersten haben wir nach dem Satze, dass binäre aus einwertigen Ionen gebildete Salze gleich stark dissoziiert sind, die Dissoziationskonstanten K als gleich anzusetzen, und wir erhalten so:

$$\text{I. } K(1-x)(1-\alpha_1) = \frac{([1-x]\,\alpha_1 + x\alpha_2)(1-x)\alpha_1}{V},$$

$$\text{II. } Kx(1-\alpha_2) = \frac{([1-x]\,\alpha_1 + x\alpha_2)x\alpha_2}{V};$$

$(1-x)(1-\alpha_1)$ und $x(1-\alpha_2)$ sind die Mengen der nicht dissoziierten Moleküle NaS und NaS′, $(1-x)\alpha_1$ und $x\alpha_2$ die Mengen der $\overline{\text{S}}$- und $\overline{\text{S}'}$-Ionen und $(1-x)\alpha_1 + x\alpha_2$ schliesslich die Menge der Na-Ionen. Die Division der Gleichungen gibt

$$\frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \text{ oder } \alpha_1 = \alpha_2,$$

d. h. die beiden Salze sind bis zum gleichen Grade dissoziiert.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktionen III und IV liefert, wenn K_1 und K_2 die Dissoziationskonstanten der Säuren bedeuten:

$$\text{III. } K_1 x = \frac{\gamma\alpha_1(1-x)}{V},$$

$$\text{IV. } K_2(1-x) = \frac{\gamma\alpha_2 x}{V},$$

woraus durch Division wegen Gleichheit von α_1 und α_2

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1-x)^2}{x^2}$$

sich ergibt. $\frac{1-x}{x}$ nennt man das Teilungsverhältnis der beiden Säuren, und wir erkennen zunächst, dass es von der Natur der (einsäurigen) Base unabhängig ist. Wenn $(1-x) > x$, so bedeutet dies, dass von der Säure SH ein grösserer Bruchteil durch die Basis in Anspruch genommen ist als von der Säure S′H, und wir können dies zwar so ausdrücken, dass die erste zur Basis eine grössere „Affinität“ hat, oder dass die erstere Säure die „stärkere“ ist, müssen uns aber hüten, mit diesen Ausdrücken mehr bezeichnen zu wollen, als es die vorhergehenden Betrachtungen zulassen. Die grössere „Affinität“ oder „Stärke“ der ersteren Säure beruht nämlich darauf und nur darauf, dass bei entsprechenden Konzentrationen die erstere in höherem Grade elektrolytisch dissoziiert ist als die zweite; hierdurch allein ist bei gleichzeitiger Benutzung des Satzes, wonach die analog konstituierten Salze gleich weit dissoziiert sind, der Gleichgewichtszustand dahin bestimmt, dass von der stärker dissoziierten Säure auch ein grösserer Bruchteil durch die Basis mit Beschlag belegt wird als von der weniger dissoziierten, und das Teilungsverhältnis ergibt sich

quantitativ gleich der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten.

Dies Resultat können wir auch so formulieren: bezeichnen wir den Dissoziationsgrad der beiden Säuren mit a_1 und a_2, wenn dieselben für sich allein im Volum V gelöst sind, so ist

$$K_1 V = \frac{a_1^2}{1 - a_1} \text{ und } K_2 V = \frac{a_2^2}{1 - a_2}$$

oder, da a_1 und a_2 wegen der geringen Dissoziation der Säuren gegen 1 vernachlässigt werden können, so folgt

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1-x)^2}{x^2} = \frac{a_1^2}{a_2^2}$$

und hieraus

$$\frac{1-x}{x} = \frac{a_1}{a_2} \text{ und } 1 - x = \frac{a_1}{a_1 + a_2}.$$

Das Teilungsverhältnis ist somit gleich dem Verhältnis der Dissoziationsgrade bei der entsprechenden Verdünnung.

Ein Weg, das Teilungsverhältnis einer Basis zwischen zwei Säuren experimentell zu bestimmen, ist von Thomsen bereits 1854 angegeben worden, also viel früher, als die Auffassung des Neutralisationsvorganges bis zu der Klarheit gediehen war, zu der sie infolge der Anschauungen der Dissoziationstheorie gelangt ist. Wenn man ein Aequivalent der Basis mit je einem Aequivalent der beiden Säuren mischt, so wird eine gewisse Wärmeentwicklung entstehen, die in den beiden Fällen a bezw. b betragen möge. Mischen wir nun aber ein Aequivalent der Basis gleichzeitig mit je einem Aequivalent der beiden Säuren, so werden wir eine andere Wärmeentwicklung erhalten, die gleich c sein mag. Würde die erste Säure allein sich der Basis bemächtigen und die zweite ganz ausser Spiel bleiben, so würde $c = a$, und wenn umgekehrt die zweite Säure allein sich der Basis bemächtigte, so würde $c = b$ werden. In Wirklichkeit beteiligen sich nun beide Säuren an der Neutralisation, und es muss demgemäss (wenn keine störenden Nebenwirkungen, wie Bildung saurer Salze u. dergl. stattfinden), c zwischen a und b liegen. Die Menge, die von der ersten Säure „mit Beschlag belegt" wird, muss dann $\frac{c-b}{a-b}$ betragen; je näher c an a, umso grösser, je näher c an b liegt, umso kleiner muss dieser Bruchteil werden. Mit der obigen Bezeichnungsweise wird also

$$1 - x = \frac{c-b}{a-b}; \; x = \frac{a-c}{a-b}; \; \frac{1-x}{x} = \frac{c-b}{a-c}.$$

Diese Schlussweise ist sowohl vom alten wie vom neuen Standpunkte aus einwandfrei; geändert haben sich nur die Anschauungen darüber, in welcher Weise die Säure von der Basis „mit Beschlag belegt" wird. Es besteht dieser Vorgang nicht einfach in der Bildung des Salzes aus Säure und Basis, sondern gleichzeitig findet eine je

nach Umständen verschiedene und meistens vorherrschende Bildung der freien Ionen statt, die das Salz konstituieren.

Anstatt der Wärmetönungen kann man, wie Ostwald (1878) zeigte, mit gleichem oder besserem Erfolge sich auch der Aenderungen des Volums oder des spezifischen Brechungsvermögens der Lösungen bei der Neutralisation behufs Bestimmung des Teilungsverhältnisses bedienen, und man gelangt durch die entsprechende Betrachtungsweise auch hier zu genau den gleichen Formeln. Besonders die Bestimmung der Volumänderungen vereinigt mit der Leichtigkeit eine grosse Sicherheit der Ausführung.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate einer Anzahl nach letzterer Methode ausgeführter Bestimmungen[1]) mitgeteilt:

	$1 - x$ beob.	$1 - x$ ber.
Salpetersäure: Dichloressigsäure	0,76	0,69
Chlorwasserstoffsäure „	0,74	0,69
Trichloressigsäure „	0,71	0,69
Dichloressigsäure: Milchsäure	0,91	0,95
Trichloressigsäure: Monochloressigsäure	0,92	0,91
„ Ameisensäure	0,97	0,97
Ameisensäure: Milchsäure	0,54	0,56
„ Essigsäure	0,76	0,75
„ Buttersäure	0,80	0,79
„ Isobuttersäure	0,79	0,79
„ Propionsäure	0,81	0,80
„ Glykolsäure	0,44 (?)	0,53
Essigsäure: Buttersäure	0,53	0,54
„ Isobuttersäure	0,53	0,54

Die Bedeutung der beobachteten Werte von $1 - x$ kann man sich am einfachsten in folgender Weise veranschaulichen; mischt man vier äquivalente Lösungen von SNa, S'Na, SH und S'H, und zwar $1 - x$ Volum SNa, x Volum S'Na, x Volum SH und $1 - x$ Volum S'H, so findet weder Kontraktion noch Dilatation statt; dabei ist gleichgültig, ob man anstatt des Natrons mit einer anderen einsäurigen Base operiert (wie es ja auch die Theorie oben verlangte). Wir schliessen daraus, dass die Säuren und Salze in solchen Mengenverhältnissen sich befinden, wie es dem Gleichgewichte im Gemisch entspricht; denn wäre dies nicht der Fall, so würde eine Reaktion vor sich gehen, bestehend in einer Aenderung des Dissoziationszustandes der vier Elektrolyte, und dies würde sich durch Volumänderungen verraten. Es muss also der so experimentell gefundene Wert von $1 - x$ mit dem nach obigen Formeln abgeleiteten übereinstimmen.

[1]) Ostwald, Journ. pr. Chem. [2] 18. 328 (1878).

Dies trifft tatsächlich ein, wie Arrhenius zeigte[1]); in der zweiten Kolumne obiger Tabelle sind die aus dem Verhältnis der Dissoziationsgrade der beiden Säuren bei der angewandten Verdünnung (welche, da die untersuchten Lösungen durch Vermischen von drei Normallösungen der Basis und der beiden Säuren entstanden waren, 3 Liter betrug) nach der oben abgeleiteten Formel

$$1 - x = \frac{a_1}{a_1 + a_2}$$

berechneten Werte von $1 - x$ verzeichnet. Man konstatiert mit Ausnahme der drei ersten Zahlen, bei denen es sich um die Konkurrenz sehr starker Säuren handelt und demgemäss die Voraussetzungen der theoretischen Formel nicht erfüllt sind, und mit Ausnahme eines vermutlich durch einen Fehler entstellten Wertes im übrigen eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den aus der Volumänderung bei der Neutralisation und den aus dem Leitungsvermögen der reinen Säuren berechneten Werten von $1 - x$. Da $1 - x$ immer grösser als 0,5 ist, so ist in allen Fällen die voranstehende Säure die stärkere.

Bei Konkurrenz zweier schwachen Säuren und bei Verdünnungen, bei denen man die Salze der Säuren als vollständig dissoziiert ansehen kann, verläuft die Reaktion nach dem Schema

$$SH + \overset{-}{S'} + \overset{+}{Na} = S'H + \overset{-}{S} + \overset{+}{Na}$$

oder einfach

$$SH + \overset{-}{S'} = S'H + \overset{-}{S}.$$

Dann verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$\frac{\text{Säure I} \times \text{Säureion II}}{\text{Säure II} \times \text{Säureion I}} = \text{konst.}$$

Diese Gleichung fanden Lellmann und Schliemann[2]) bestätigt, freilich ohne über ihre Bedeutung sich klar zu sein[3]). Ihre Methode war im Prinzip die von Jellet (S. 450) benützte, nur dass anstatt der Drehung die Absorption des Lichtes zur Analyse des Gleichgewichts benützt wurde.

Die Verhältnisse bei der Verteilung einer Säure zwischen zwei Basen müssen natürlich ganz analoge sein; kommen mehrbasische Säuren, wie z. B. die Schwefelsäure, zur Anwendung, so wird die theoretische Behandlung des Gleichgewichtszustandes durch die Bildung saurer Salze erschwert[4]).

Stärke der Säuren und Basen. Dass die verschiedenen Säuren und Basen an denjenigen Reaktionen, wo ihre saure und basische

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **5.** 1 (1890).

[2]) Lieb. Ann. **270.** 208 (1892).

[3]) Man sehe Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. **10.** 671 (1892).

[4]) Vgl. hierzu A. A. Noyes, Ueber die Wasserstoffionabspaltung bei sauren Salzen. Zeitschr. physik. Chem. **11.** 495 (1893).

Natur als solche zur Geltung kommt, sich mit sehr verschiedener „Intensität" oder „Stärke" beteiligen, ist eine schon früh und häufig gemachte Erfahrung. Allein es hat trotz vieler hierauf abzielender Bemühungen lange nicht gelingen wollen, ihre Stärke zahlenmässig auszudrücken, d. h. für jede Säure und Basis einen Zahlenkoeffizienten ausfindig zu machen, welcher den Grad ihrer Beteiligung an Säuren bezw. Basen spezifisch eigentümlichen Reaktionen quantitativ berechnen liesse. Wohl gelang Ostwald (1878—1887), welcher nächst J. Thomsen (1868) zuerst das Problem in zielbewusster und umfassender Weise in Angriff genommen hat, der unzweifelhafte Nachweis, dass die Eigenschaft der Säuren und Basen, ihre Wirkungen nach Maassgabe bestimmter Koeffizienten auszuüben, nicht nur bei der Salzbildung, sondern auch bei einer grossen Anzahl anderer und zwar sehr verschiedenartiger Reaktionen zum Ausdruck gelangt. Als Ostwald die Reihenfolge, welche sich für die Stärke der Säuren aus ihrer Konkurrenz um die gleiche Base nach Thomsens thermochemischer oder seiner eigenen volumchemischen Methode ergab, mit derjenigen verglich, in welche sich die Säuren einordnen nach ihrer Fähigkeit, Calciumoxalat in Lösung zu bringen, oder nach der Geschwindigkeit, mit welcher sie Acetamid in essigsaures Ammoniak überführen, oder Methylacetat katalytisch in Alkohol und Essigsäure spalten, oder Rohrzucker invertieren, oder beschleunigend auf die Wechselwirkung zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure einwirken, da zeigte sich in allen diesen untersuchten und unter sich so verschiedenartigen Fällen, dass man stets zu der gleichen Stufenleiter für die Stärke der Säuren gelangt, welchen der obigen chemischen Prozesse man auch als Maassstab für ihre Stärke zu Grunde legt. Zu beachten ist aber, dass alle soeben aufgezählten chemischen Umsetzungen in verdünnter wässeriger Lösung vor sich gehen, und dass demgemäss obige Skala sich nur auf die Reaktionsfähigkeit unter diesen Umständen bezieht. Von der Temperatur erwies sich die Reihenfolge der Säuren ziemlich unabhängig.

Während also über die Reihenfolge der Stärke der einzelnen Säuren Ostwalds Untersuchungen unzweifelhaften Aufschluss lieferten, bot die Ermittlung der quantitativen Verhältnisse grosse Schwierigkeiten, und die Zahlenkoeffizienten, welche sich aus den einzelnen Reaktionen berechneten, wiesen häufig grosse Schwankungen auf, wenn auch zuweilen überraschende Uebereinstimmungen sich ergaben. Insbesondere variierten die Koeffizienten ausserordentlich stark mit der Konzentration, und in den Fällen, wo die Konzentration der Säure sich im Verlaufe der Reaktion bedeutend änderte, wurde die Berechnung natürlich ganz unsicher. Aehnliche Verhältnisse ergaben sich bei der Untersuchung der Basen, die jedoch nur in beschränkterem Umfange durchgeführt wurde.

Diese scheinbar ziemlich komplizierten Verhältnisse wurden nun mit einem Schlage durch die Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung geklärt, wie sie im Sinne des von van't Hoff zuerst

(1885) erkannten und hierauf von Arrhenius (1887) auf elektrolytische Dissoziation zurückgeführten exzeptionellen Verhaltens der in wässeriger Lösung befindlichen Stoffe zu erfolgen hat. Die Formeln, welche hier bei Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse hinzuzuziehen sind, ergeben sich natürlich durch Spezialisierung der S. 492 bis 505 entwickelten allgemeinen Gleichungen; die Eigentümlichkeiten, welche gerade das Verhalten der Säuren und Basen darbietet und im Sinne der Anschauungen von Arrhenius darbieten muss, Eigentümlichkeiten, die ihren Ausdruck in der altgewohnten Unterscheidung zwischen neutralen Lösungen einerseits und sauren oder basischen Lösungen anderseits, sowie in der Statuierung eines polaren Gegensatzes zwischen beiden letzteren gefunden haben, sind nun im Lichte der Theorie von der elektrolytischen Dissoziation folgendermassen aufzufassen.

Die für die in Lösung befindlichen Säuren charakteristischen Reaktionen, welche allen Säuren gemeinsam sind und nur von den Säuren ausgeübt werden können, beruhen darauf, dass diese Körperklasse bei der Dissoziation eine gleiche Molekülgattung, nämlich die positiv geladenen Wasserstoffionen ($\overset{+}{H}$) liefert; die den Säuren spezifisch eigentümlichen chemischen Wirkungen sind also auf die der Wasserstoffionen zurückzuführen; ebenso wie die z. B. allen Chloriden gemeinsamen chemischen Wirkungen aus denen der freien Chlorionen sich erklären.

Entsprechend beruhen die für die in Lösung befindlichen Basen charakteristischen Reaktionen darauf, dass diese Körperklasse bei ihrer Dissoziation zur Entstehung von negativ geladenen Hydroxylionen ($\overline{OH}$) Veranlassung gibt; die spezifischen Wirkungen der Basen sind also die der Hydroxylionen.

Eine Lösung reagiert sauer, wenn sie freie Wasserstoffionen, und basisch, wenn sie freie Hydroxylionen im Ueberschuss enthält. Bringen wir eine saure und eine alkalische Lösung zusammen, so muss, weil die positiven H-Ionen und die negativen OH-Ionen nicht nebeneinander existenzfähig sind, vielmehr wegen der äusserst schlechten Leitfähigkeit des reinen Wassers und der hieraus zu folgernden geringen elektrolytischen Dissoziation desselben sofort im Sinne der Gleichung

$$\overset{+}{H} + \overline{OH} = H_2O$$

sich zu elektrisch neutralen Molekülen vereinigen, gegenseitige Neutralisation eintreten (S. 502). Hierin findet der polare Gegensatz zwischen sauren und basischen Lösungen seine einfache Erklärung; er beruht eben im wesentlichen darauf, dass das den Säuren und das den Basen eigentümliche Ion die beiden Bestandteile des Lösungsmittels bilden, in welchem wir die Reaktionsfähigkeit studieren.

Der Begriff der „Stärke" einer Säure oder einer Basis ergibt sich nunmehr von selbst. Vergleichen wir äquivalente Lösungen verschiedener Säuren, so wird jede einzelne umso energischer die den

Säuren eigentümlichen Wirkungen ausüben, je mehr freie Wasserstoffionen sie enthält; es ergibt sich dies als unmittelbare Folgerung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung. Der Grad der elektrolytischen Dissoziation bestimmt also die Stärke der Säuren. Die gleiche Ueberlegung führt zu dem Satze, dass auch die Stärke der Basen vom Grade der elektrolytischen Dissoziation abhängig ist.

Nun ändert sich der Grad der elektrolytischen Dissoziation mit der Konzentration in der S. 493 dargelegten gesetzmässigen Weise. In sehr grosser Verdünnung enthalten also äquivalente Lösungen der verschiedensten Säuren die gleiche Anzahl H-Ionen oder sind mit anderen Worten von gleicher Stärke, und dasselbe gilt für die Hydroxylionen der Basen. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Dissoziation ab, aber für die verschiedenen Stoffe verschieden schnell; die relative Stärke der Säuren und Basen muss sich also mit der Konzentration ändern, wie es von Ostwald auch empirisch gefunden worden ist. Nun ist die Dissoziationskonstante das Maass für die Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades mit der Konzentration, also werden wir diese Grösse als das Maass der Stärke der Säuren und Basen ansehen müssen. Hiermit sind wir denn auch in dem betrachteten speziellen Falle wiederum zu dem Resultate gelangt, welches wir oben (S. 470) allgemein entwickelt haben, dass nämlich die Dissoziationskoeffizienten das Maass für die Reaktionsfähigkeit aller Stoffe, z. B. auch der Säuren und Basen, bilden.

Die von Ostwald auf Grund von Untersuchungen der verschiedenartigsten Reaktionen aufgestellte Reihenfolge der Säuren muss also der Reihenfolge ihrer Dissoziationskonstanten und, da mit dem Grade der elektrolytischen Dissoziation die Gefrierpunktserniedrigung zunimmt, gleichzeitig auch der Reihenfolge ihrer Gefrierpunktsdepressionen in äquivalenten Lösungen entsprechen. Die Erfahrung bestätigt diesen Schluss vollkommen.

Der Dissoziationsgrad einer Säure α berechnet sich bei einer bestimmten Konzentration, bei welcher ihr molekulares Leitungsvermögen Λ betragen möge (Seite 360), zu

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Λ_∞, das Leitungsvermögen bei sehr grosser Verdünnung, ergibt sich aus dem Gesetze von Kohlrausch (S. 363) zu

$$\Lambda_\infty = u + v.$$

Da nun u, die molekulare Beweglichkeit des Wasserstoffs, meistens mehr als zehnmal so gross ist als v, die Beweglichkeit des negativen Radikals der Säure, so hat Λ_∞ für die verschiedenen Säuren annähernd (meistens bis auf weniger als 10 %) die gleichen Werte und es entspricht somit die Leitfähigkeit der Säuren in äquivalenten Konzentrationen wenigstens ungefähr dem Grade der elektro-

lytischen Dissoziation oder ihrer Stärke. Im grossen und ganzen ist also auch die Reihenfolge der Leitfähigkeiten identisch mit der Reihenfolge, nach welcher die Säuren ihre spezifischen Reaktionen ausüben. Dieser merkwürdige, von Arrhenius und Ostwald (1885) erkannte Parallelismus war ein wichtiges Moment, das zur Entdeckung der elektrolytischen Dissoziation beitrug.

Wie man nun aus den Dissoziationskoeffizienten der Säuren und Basen im speziellen Falle die Beteiligung dieser Stoffe an den verschiedenen Reaktionen quantitativ berechnen kann, werden wir bei Besprechung dieser Reaktionen im einzelnen kennen lernen.

Hydrolytische Dissoziation. Ein sehr wichtiger Fall, in welchem das Wasser als Lösungsmittel an der Reaktion sich beteiligt, ist der der sogenannten hydrolytischen Dissoziation oder kürzer „Hydrolyse", d. h. des Zerfalls eines Salzes in Basis und Säure unter Aufnahme der Bestandteile des Wassers.

Die Theorie derselben ergibt sich nach dem Früheren sehr einfach; es seien beliebige Mengen einer Säure SH und einer Basis BOH in einer grossen Wassermenge gelöst; dann werden folgende fünf Reaktionen im allgemeinen bei Aenderung des Mengenverhältnisses im einen oder anderen Sinne sich abspielen:

$$\text{I. } SB = \overset{-}{S} + \overset{+}{B}$$

$$\text{II. } SH = \overset{-}{S} + \overset{+}{H}$$

$$\text{III. } BOH = \overset{+}{B} + \overset{-}{OH}$$

$$\text{IV. } H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$$

$$\text{V. } SB + H_2O = SH + BOH.$$

I bis IV sind Fälle elektrolytischer, V ist die Gleichung der hydrolytischen Dissoziation. Es seien K_1 bis K_5 die Reaktionskoeffizienten und folgende seien die Konzentrationen der reagierenden Molekülgattungen, die teils elektrisch neutral, teils Ionen sind:

SB	SH	BOH	$\overset{+}{B}$	$\overset{+}{H}$	$\overset{-}{S}$	$\overset{-}{OH}$;
C_1	C_2	C_3	c_1	c_2	c_1'	c_2'

durch die Versuchsbedingungen ist die Gesamtmenge des Radikals S

$$C_1 + C_2 + c_1' = m$$

und die des Radikals B

$$C_1 + C_3 + c_1 = n$$

gegeben; ferner muss

$$c_1 + c_2 = c_1' + c_2'$$

sein, d. h. die Lösung enthält positive und negative Ionen in gleicher Anzahl. Die aktive Masse des Lösungsmittels, d. h. der Moleküle H_2O (ob Wasser im flüssigen Zustande diese oder eine andere Mole-

kulargrösse besitzt, ist natürlich gleichgültig), ist sehr nahe konstant (S. 457).

Die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf I bis V liefert:

$$\text{I. } K_1 C_1 = c_1 c_1'$$
$$\text{II. } K_2 C_2 = c_1' c_2$$
$$\text{III. } K_3 C_3 = c_1 c_2'$$
$$\text{IV. } K_4 = c_0^2 = c_2 c_2'$$
$$\text{V. } K_5 C_1 = C_2 C_3.$$

Darin ist K_1 die Dissoziationskonstante des Salzes, die nach S. 494 für alle aus zwei einwertigen Ionen kombinierten Salze gleich gross ist (vgl. auch w. u.), K_2 und K_3 sind die Dissoziationskonstanten für die Säure und die Basis, K_4 ist nach S. 503 bekannt.

Multiplizieren wir II und III und dividieren durch I, so wird

$$C_2 C_3 = C_1 \frac{K_1}{K_2 K_3} c_2 c_2'$$

und mit Berücksichtigung von IV wird

$$C_2 C_3 = C_1 \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}.$$

Vergleichen wir diese Formel mit V, so wird

$$K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}.$$

Die Gleichgewichtskonstante der hydrolytischen Spaltung ist also aus den Dissoziationskonstanten der reagierenden Molekülgattungen zu berechnen, d. h. der Grad der Hydrolyse ist vorherzusehen, wenn wir die Stärken der betreffenden Säure und Basis kennen.

Bei der praktischen Anwendung obiger Gleichung ist jedoch zu beachten, dass für fast völlig dissoziierte Elektrolyte, nämlich für alle Neutralsalze und für sehr starke Säuren oder Basen die K-Werte nicht konstant sind (S. 494). Hier verfährt man bei der praktischen Anwendung obiger Formeln am einfachsten so, dass man diese Substanzen zunächst als völlig dissoziiert behandelt und nachträglich die kleine Korrektion berechnet, die wegen der nicht ganz vollständigen Dissoziation anzubringen ist.

Die stärkste Hydrolyse haben wir natürlich dann zu erwarten, wenn sowohl die Säure als die Base sehr schwach sind. Es kann dann vorkommen, dass die Salze vollständig zerfallen, namentlich wenn die Säure oder Base unlöslich ist und dadurch die abgespaltene Menge zum grössten Teil unwirksam gemacht wird. So zerfällt das weisse Silberborat in der Wärme unter Abscheidung von Silberoxyd, ebenso zersetzt sich Ferriacetat in verdünnter Lösung beim Kochen praktisch vollständig in Eisenhydroxyd und freie Säure. Ein Beispiel, in dem die Salze schon in der Kälte in jeder erreichbaren Verdünnung vollständig zerfallen, haben wir in dem Verhalten der Salze der dreiwertigen Metalle gegen Karbonate; es wird hierdurch sofort das Hydro-

xyd gefällt, weil eben die Hydrolyse der Karbonate dieser Metalle so gut wie vollständig ist.

Quantitativ untersuchte Walker[1]) die Hydrolyse der Chloride einiger sehr schwacher Basen (wie z. B. Anilin) in der Weise, dass er die Menge freier Wasserstoffionen aus der Inversionsgeschwindigkeit von Methylacetat (vgl. nachf. Kap.) bestimmte. In diesem Falle geht die Hydrolyse vorwiegend im Sinne der Gleichung

$$\overset{+}{B} + \overset{-}{Cl} + H_2O = BOH + \overset{-}{Cl} + \overset{+}{H}$$

oder vereinfacht

$$\overset{+}{B} + H_2O = BOH + \overset{+}{H}$$

vor sich; da wir hier nun mit grosser Annäherung wegen der starken Dissoziation der Salzsäure die Konzentration der Wasserstoffionen gleich derjenigen der freien Säure, wegen der starken Dissoziation des Salzes die Konzentration der $\overset{+}{B}$-Ionen gleich derjenigen des nicht zersetzten Salzes und schliesslich wegen der äusserst schwachen Dissoziation der Basis die Konzentration von BOH gleich derjenigen der freien Base setzen können, so erhalten wir die Gleichungen

$$\frac{[BOH][\overset{+}{H}]}{[\overset{+}{B}]} = \frac{\text{Basis} \times \text{Säure}}{\text{Salz}} = \text{konst.},$$

die Walker in der Tat bestätigt fand.

In den von Walker untersuchten Fällen war die Hydrolyse trotz der Stärke der Säure merklich, weil die Basis ausserordentlich schwach war; umgekehrt hat Shields[2]) die Hydrolyse einer Anzahl Salze bestimmt, bei denen die Basis stark, die Säure hingegen sehr schwach war. Gemessen wurde die Verseifungsgeschwindigkeit von hinzugefügtem Methylacetat, die der Menge freier Hydroxylionen direkt proportional ist (vgl. nachf. Kap.) und wegen der Stärke der angewandten Basis mit der Gesamtkonzentration der freien Basis fast völlig zusammenfällt. Der Grad der hydrolytischen Dissoziation ergab sich so für die folgenden Salze in $^1/_{10}$ normalen Lösungen bei 25°:

Kaliumcyanid	1,12 %
Natriumkarbonat	3,17 %
Kaliumphenolat.	3,05 %
Borax	0,5 %
Natriumacetat	0,008 %.

Da in obigen Fällen die Basis sehr stark, die Säure sehr schwach ist, so geht die Reaktion wesentlich nach dem Schema, z. B.

$$\overset{-}{CN} + H_2O = \overset{-}{OH} + HCN$$

vor sich, und da bei Anwendung reiner Salze, d. h. bei Vermeidung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 319 (1889).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **12.** 167 (1893).

eines Ueberschusses an Säure oder Basis die Mengen freier Säure und Basis einander gleich sind, so liefert das Gesetz der Massenwirkung:

$$\frac{\text{Säure} \times \text{Basis}}{\text{Salz}} = \text{konst. oder Basis proportional } \sqrt{\text{Salz}},$$

d. h. der Grad der Hydrolyse ist der Quadratwurzel aus der Konzentration des unzersetzten Salzes proportional, welche letztere Grösse bei geringfügiger Hydrolyse von der Gesamtkonzentration des Salzes nur wenig verschieden ist.

Aus der Tatsache, dass 0,1 normales Natriumacetat zu 0,008% hydrolysiert ist, wollen wir die Dissoziation des Wassers berechnen. Da die Essigsäure, zumal bei Gegenwart ihrer Salze, sehr wenig, die freie Basis (NaOH) aber so gut wie völlig dissoziiert ist, so betragen die Konzentrationen der Essigsäure und der Hydroxylionen

$$[CH_3COOH] = [\overline{OH}] = 0{,}000008 \ \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}.$$

Die Menge freier Wasserstoffionen $[\overset{+}{H}]$ ergibt sich aus der Gleichung

$$K\,[CH_3COOH] = [\overline{CH_3COO}][\overset{+}{H}],$$

worin K, die Dissoziationskonstante der Essigsäure, 0,0000178 beträgt (S. 493), und die Konzentration der negativen Ionen der Essigsäure sehr nahe gleich der des Salzes (0,1) zu setzen ist. Wir finden so

$$[\overset{+}{H}] = \frac{0{,}0000178 \,.\, 0{,}000008}{0{,}1} = 1{,}42 \times \overset{-9}{10}$$

und nach S. 503

$$c_0 = \sqrt{[\overset{+}{H}][\overline{OH}]} = \sqrt{1{,}42 \,.\, 0{,}8 \,.\, \overset{-14}{10}} = 1{,}1 \,.\, \overset{-7}{10},$$

d. h. reines Wasser ist bei 25° sowohl bezüglich der Wasserstoffionen wie der Hydroxylionen 0,11 Millionstel normal. — Mittels der S. 499 mitgeteilten K-Werte berechnet in gleicher Weise Walker (l. c. S. 498) die Hydrolyse für Cyankalium, Kaliumphenolat und Borax zu 0,96, 3,0 und 0,3, also in befriedigender Uebereinstimmung mit den Zahlen von Shields.

Theorie der Indikatoren [1]). Aus einer Aenderung der elektrolytischen Dissoziation, sei es infolge von Verdünnung, sei es infolge fremden Zusatzes, erklären sich viele der sogenannten „Farbenreaktionen". Wir sahen bereits S. 385, dass jedes Ion seine bestimmte Lichtabsorption besitzt, und dass diese sich im allgemeinen ändert, wenn sich das Ion mit einem anderen verbindet. So hat Kupferchlorid eine grüne Farbe, die von den nicht dissoziierten Molekülen herrührt, und erst bei grossen Verdünnungen erscheint die blaue Farbe der Kupferionen, die jedes in viel Wasser gelöste Kupfersalz aufweist. Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Kupferchlorid Salzsäure, so geht die Dissoziation zurück und die Lösung wird wiederum deutlich grün.

Die quantitative Verfolgung der allmählichen Farbänderungen

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 1891 S. 799; Grundlagen der analytischen Chemie, Kap. 6. II. Aufl. Leipzig 1897.

bildet eine sehr elegante Methode zur Untersuchung des chemischen Gleichgewichts, deren Einführung in die Wissenschaft man Gladstone (1855) verdankt. Späterhin ist sie von Salet (S. 348), Magnanini[1]), Lellmann (S. 510) u. a. benützt worden.

Auf derartigen Erscheinungen beruhen die in der Maassanalyse so häufig verwandten Indikatoren, d. h. Substanzen, die in saurer und basischer Lösung verschiedene Farben besitzen. Hierzu eignet sich jede schwache Säure oder Basis, deren Radikal als Ion eine andere Farbe besitzt als im elektrisch neutralen Moleküle; die Säure oder Basis muss schwach sein, damit bereits ein sehr geringer Ueberschuss an Wasserstoff- oder Hydroxylionen eine grosse Farbänderung erzeugt. So ist Paranitrophenol ein saurer Indikator; das nicht dissoziierte Molekül dieser Säure ist farblos, ihr negatives Ion ist intensiv gelb gefärbt. Ist Säure in der Lösung zugegen, so wird die ohnehin sehr geringfügige Dissoziation des Indikators gänzlich zurückgedrängt und die Lösung wird farblos. Wird hingegen eine Basis hinzugefügt, so bildet sich das stark dissoziierte Salz des Paranitrophenols und die Lösung wird intensiv gelb. Ebenfalls seiner chemischen Natur nach ein saurer Indikator ist Phenolphthaleïn, das im nicht dissoziierten Zustande, also bei Gegenwart einer Spur Wasserstoffionen, farblos ist. Sobald aber die Lösung alkalisch wird, bildet sich das weitgehend dissoziierte Salz des Phenolphthaleïns, und es kommt die intensiv rote Farbe seines negativen Ions zum Vorschein. Methylorange ist ein Beispiel eines basisch funktionierenden Indikators; es ist in sauren Lösungen intensiv rot gefärbt, in alkalischen hingegen gelblich[2]).

Die oben mitgeteilten Erwägungen lassen gleichzeitig erkennen, wann ein Indikator brauchbar ist, d. h. scharfe Farbenumschläge gibt, und wann nicht. Ist er z. B. eine starke oder selbst nur mittelstarke Säure, so wird die Dissoziation erst durch einen grossen Ueberschuss von Wasserstoffionen zurückgedrängt werden. Anderseits aber darf er auch keine gar zu schwache Säure sein, sonst würde sich ja bei Ueberschuss von Basis das aus der Basis und dem Indikator gebildete Salz weitgehend hydrolytisch spalten, d. h. der Farbübergang würde verwaschen werden. Letzterer Umstand wird nun umso mehr ins Gewicht fallen, je schwächer die hinzugesetzte Basis ist. Phenolphthaleïn ist z. B. eine so schwache Säure, dass ihr Ammoniumsalz sehr stark hydrolytisch gespalten ist, und wenn man daher Ammoniak mit Phenolphthaleïn als Indikator titrieren will, so verblasst die rote Farbe der Ionen des Phenolphthaleïns infolge Zusatzes von Säuren früher, ehe die zugesetzte Säure das vorhandene Ammoniak völlig neutralisiert hat. Eine erheblich stärkere Säure ist Paranitrophenol, ihr Ammoniumsalz ist wenig hydrolytisch gespalten und der Farbübergang bleibt hier scharf. Man kann also schwache Basen wohl mit Paranitrophenol, nicht aber mit Phenolphtbaleïn als Indikator titrieren. Bei der Titration starker Basen gibt Phenolphthaleïn etwas genauere Resultate als Paranitrophenol, weil die gelbe Farbe der negativen Ionen des stärker dissoziierten Paranitrophenols schon auftritt, ehe durch das hinzugesetzte Alkali vollständige Neutralisation erzielt ist, während bei dem sehr viel schwächer

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 8. 1 (1891).

[2]) Vgl. hierzu F. W. Küster, Zeitschr. anorg. Chem. 13. 136 (1897), der überzeugend nachwies, dass die Säurefunktion des Methylorange (S. 378) für den Farbenumschlag unwesentlich ist.

dissoziierten Phenolphthaleïn die rote Farbe seiner negativen Ionen erst erscheint, wenn eine äusserst minimale Menge starker Basis im Ueberschuss hinzugesetzt ist. — Genau dieselben Betrachtungen gelten natürlich für basische Indikatoren wie Methylorange, so dass wir zu folgender Regel für die Verwendung von Indikatoren gelangen. Wegen der Hydrolyse ist das Zusammentreffen einer schwachen Basis mit einer schwachen Säure zu vermeiden; sehr schwach saure Indikatoren sind daher zur Titration schwacher Basen, sehr schwach basische Indikatoren zur Titration schwacher Säuren unbrauchbar. Als Titrierflüssigkeiten verwende man stets starke Säuren oder starke Basen (Salzsäure, Baryumhydroxyd). — Ist der benutzte Indikator eine mässig schwache Säure oder Basis, so bleibt der Farbenumschlag auch bei der Titration schwacher Basen und schwacher Säuren, wenn auch mit einer kleinen Einbusse an Empfindlichkeit, brauchbar.

Bei mehrwertigen Säuren kann es vorkommen, dass entsprechend der verschiedenen Stärke ihrer Wertigkeiten je nach der Natur des benützten Indikators nur einige der Stufen der Dissoziation zur Geltung kommen. So kann man Kohlensäure mit Methylorange überhaupt nicht, mit Phenolphthaleïn als einwertige Säure titrieren; Phosphorsäure verhält sich bei der Titration mit Methylorange wie eine einwertige, bei der Titration mit Phenolphthaleïn wie eine zweiwertige Säure. — Ueber weitere Einzelheiten vgl. die Studie von Julius Wagner über Indikatoren (Zeitschr. anorg. Chem. **27.** 138, 1901).

Die sogenannte „Hydrattheorie". Neben der in den vorangegangenen Kapiteln entwickelten Theorie des chemischen Gleichgewichts in Lösungen, zu welcher die auf den Fundamentalprinzipien der Verwandtschaftslehre fussenden Untersuchungsmethoden geführt haben und deren Fruchtbarkeit für die Bereicherung unserer experimentellen Kenntnisse durch ihre zahlreichen Erfolge in Evidenz gesetzt worden ist, wurde in neuerer Zeit wiederholt eine andere Auffassung geäussert, welche von ihren Vertretern als die „Hydrattheorie der Lösungen" bezeichnet wird, obwohl ihr vorläufig noch alles fehlt, um die Bezeichnung „Theorie der Lösungen" zu verdienen.

Wie Mendelejeff[1]) gefunden zu haben glaubte, erweist sich der Differentialquotient der Dichte von wässerigen Schwefelsäure- und Alkohollösungen nach dem Prozentgehalt geradlinig veränderlich; doch lässt er sich in seiner Abhängigkeit von der Konzentration nicht durch eine, sondern durch mehrere Grade darstellen. Die Sprungstellen sollen nun bestimmten Hydraten entsprechen. Mendelejeff gibt an, die Sprungstellen in der Tat bei Konzentrationen, die molekularen Verhältnissen entsprechen, gefunden zu haben, nämlich bei $SO_3 + H_2O$, $SO_3 + 3H_2O$, $SO_3 + 7H_2O$, $SO_3 + 151H_2O$. Aehnliche Verhältnisse fand er bei den Alkohollösungen.

Es wurde nun alsbald darauf hingewiesen[2]), dass bei sorgfältigerer Diskussion des Beobachtungsmaterials derartige Unstetigkeiten nicht zu Tage treten. Anfechtbarer aber noch als der experimentelle Untergrund, welcher hiernach recht unsicher zu sein scheint, sind die Ueberlegungen, welche zur Aufsuchung derartiger „Sprünge" und ihrer theoretischen Deutung führten. Wenn wirklich die obigen Hydrate in der Lösung vorhanden wären, so würde sich doch ihr Zerfall nicht in sprungweise

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 273 (1887).
[2]) Pickering, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 10 (1890).

auftretenden Unstetigkeiten erweisen, sondern es würde wie überall, so auch hier eine allmähliche und durchaus kontinuierliche Aenderung des Gleichgewichtszustandes mit der Konzentration stattfinden. Ausserdem aber haben wir S. 457 gesehen, dass wenigstens bei grossen Verdünnungen nach den Forderungen des Gesetzes der chemischen Massenwirkung eine etwaige Hydratisierung des gelösten Stoffes von der Konzentration nahe unabhängig sein muss.

Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen. Während wir uns bisher mit dem Gleichgewicht in Salzlösungen, also homogenen Systemen, beschäftigten, wollen wir nunmehr den Fall behandeln, dass feste Salze am Gleichgewicht teilnehmen. Der Satz, dass ein fester, bei der Auflösung sich dissoziierender Stoff bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Löslichkeit besitzt, wie überhaupt jede feste Substanz (S. 471), gilt natürlich auch für den Fall, dass die Dissoziation eine elektrolytische ist, und die Sätze, die wir früher abgeleitet haben, sind ohne weiteres auf den jetzigen Fall zu übertragen. Diese Bemerkung setzt uns in den Stand, auch den Fall, dass feste Salze am Gleichgewicht teilnehmen, vollständig zu behandeln, wie es die folgenden Beispiele klar werden erkennen lassen.

Betrachten wir zunächst der Einfachheit willen einen binären Elektrolyten und untersuchen wir, wie seine Löslichkeit durch Gegenwart eines zweiten binären Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion geändert wird. Der Vorgang lässt sich qualitativ sofort übersehen. Die gesättigte Lösung des ersten Elektrolyten ist natürlich nie ganz vollständig dissoziiert, sondern es werden auch elektrisch neutrale Moleküle in der Lösung vorhanden sein. Auf die Konzentration dieser ist unmittelbar der Satz (S. 473) anwendbar, dass sie bei Gegenwart noch anderer Stoffe in Lösung ungeändert bleibt; setzen wir nun zur gesättigten wässerigen Lösung des Elektrolyten einen zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion, so wird in genau derselben Weise, wie wir es S. 499 fanden, die Dissoziation des ersten zurückgedrängt werden, und es nimmt somit die Menge elektrisch neutraler Moleküle zu; dieser vermehrten Menge vermag aber die Lösungstension des festen Salzes nicht mehr das Gleichgewicht zu halten, und es wird ein bestimmter Bruchteil des gelösten Salzes aus der Lösung ausfallen müssen, bis der Gleichgewichtszustand wieder hergestellt ist. Die Löslichkeit eines Salzes sinkt also bei Gegenwart eines zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion.

Der Satz lässt sich qualitativ ohne Mühe experimentell bestätigen; setzt man zu einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat entweder ein anderes Kaliumsalz, z. B. Chlorkalium, oder ein anderes Chlorat, z. B. Natriumchlorat, am einfachsten in Gestalt einiger Tropfen von konzentrierter Lösung dieser Stoffe, so beobachtet man nach einigen Augenblicken eine reichliche Ausscheidung von festem Kaliumchlorat. Eine gesättigte Lösung von Bleichlorid gibt auf Zusatz einiger Tropfen eines Chlorids sofort einen weissen Niederschlag u. s. w.

Die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit ist leicht theoretisch auch quantitativ zu behandeln. Sei m_0 die Löslichkeit des festen Elektrolyten in reinem Wasser und α_0 der dieser Konzentration (ausgedrückt wie immer in g-Aequivalenten pro Liter) entsprechende Dissoziationsgrad, so ist $m_0 (1 - \alpha_0)$ die nicht dissoziierte und $m_0 \alpha_0$ die dissoziierte Menge des Elektrolyten. Es betrage m die Löslichkeit bei Gegenwart eines zweiten Elektrolyten, dessen freie Ionen die Konzentration x besitzen mögen; α sei der dazu gehörige Dissoziationsgrad. Dann liefert der Satz von der konstanten Löslichkeit des nicht dissoziierten Anteils

$$m_0 (1 - \alpha_0) = m (1 - \alpha)$$

und die Anwendung der Dissoziationsisotherme in beiden Fällen

$$K m_0 (1 - \alpha_0) = (m_0 \alpha_0)^2$$
$$K m (1 - \alpha) = m\alpha (m\alpha + x);$$

es muss also die Beziehung bestehen

$$(m_0 \alpha_0)^2 = m\alpha (m\alpha + x),$$

woraus sich m zu

$$m = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4\alpha^2}}$$

ergibt; diese Gleichung gestattet die Löslichkeit nach dem Zusatze aus der Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser und aus der Menge des Zusatzes zu berechnen.

Das obige Löslichkeitsgesetz, welches ich 1889 abgeleitet und experimentell verifiziert habe (S. 473), ist später von A. A. Noyes[1]) einer sehr sorgfältigen Prüfung unterzogen worden, die seine Forderungen auffallend bestätigte. So untersuchte Noyes u. a. die Beeinflussung, welche die Löslichkeit von Silberbromat durch Gegenwart von Silbernitrat und von Kaliumbromat erfuhr.

Löslichkeit von $AgBrO_3$ in Molen pro Liter:

Zugesetzte Menge	Löslichkeit		
	I	II	ber.
0	0,00810	0,00810	0,00810
0,00850	0,00510	0,00519	0,00504
0,0346	0,00216	0,00227	0,00206

Die unter I verzeichneten Zahlen sind die Löslichkeiten bei Zusatz von $AgNO_3$, die unter II verzeichneten Zahlen diejenigen bei Zusatz von $KBrO_3$; man ersieht aus der Tabelle, dass äquivalente Mengen von $AgNO_3$ und $KBrO_3$ die Löslichkeit des Silberbromats gleich stark herunterdrücken, und zwar nahe so viel, als sich aus

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 6. 241 (1890), 9. 603 (1892), 26. 152 (1898).

dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Man sieht ferner, wie bereits ein verhältnismässig kleiner Zusatz genügt, um die Löslichkeit bis auf den vierten Teil zu reduzieren. — Ferner fand Noyes, dass äquivalente Mengen von Chloriden einwertiger Basen die Löslichkeit des Thalliumchlorürs gleich stark herunterdrücken, ein weiterer Beweis für den Satz, dass diese Stoffe in äquivalenten Lösungen gleich stark dissoziiert sind (S. 495). Ebenso wirkte Zusatz der Chloride der zweiwertigen Metalle Magnesium, Calcium, Baryum, Mangan, Zink, Kupfer gleich stark erniedrigend, woraus zu schliessen, dass auch diese Stoffe in äquivalenten Lösungen nahe gleich dissoziiert sind. Noyes findet auf diesem Wege folgende Werte für den Dissoziationsgrad der letztgenannten Chloride:

Konz.	Dissoziationsgrad
0,0344	88,2%
0,0567	77,6
0,1045	69,4
0,2030	61,5

Die Werte sind so berechnet, als ob die Salze nach dem Schema z. B.

$$CaCl_2 = \overset{++}{Ca} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

zerfielen; es ist aber zweifellos, dass gleichzeitig eine Dissoziation nach dem Schema

$$CaCl_2 = \overset{+}{CaCl} + \overset{-}{Cl},$$

wenn auch in nur geringem Betrage (S. 495), vor sich geht. $CdCl_2$ ist im Vergleich zu obigen Salzen viel weniger dissoziiert. In der Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung besitzt man also bei geeigneter Wahl der schwer löslichen Substanz ein für jede Ionenart anwendbares Mittel zur Bestimmung der Anzahl, mit der sie in einer Lösung enthalten ist.

Als ein Beispiel der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung ternärer Elektrolyte untersuchte Noyes die Abnahme der Löslichkeit von Bleichlorid durch die Chloride von Magnesium, Calcium, Zink und Mangan. Wie vorherzusehen, wirkten diese Zusätze gleich stark; die Grösse der Beeinflussung ergibt sich aus dem Satze, dass das Produkt aus den Bleiionen und dem Quadrat der Chlorionen konstant sein muss. Bedeutet wie oben m_0 die Löslichkeit von $PbCl_2$ in reinem Wasser und m diejenige nach Zusatz von x Chlorionen, α_0 die ursprüngliche Dissoziation und α diejenige nach dem Zusatz, so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$m_0 (1 - \alpha_0) = m (1 - \alpha)$$
$$(m_0 \alpha_0)^3 = m\alpha (m\alpha + x)^2.$$

Da Bleichlorid ebenso stark dissoziiert ist wie die hinzugefügten Chloride, so ist x gleich der mit α multiplizierten hinzugefügten Menge des Chlorids. So fand Noyes

Zugesetzte Menge	α	m	
		gef.	ber.
0,05	0,697	0,0502	0,0522
0,10	0,661	0,0351	0,0351
0,20	0,605	0,0218	0,0176

$$m_0 = 0{,}0777;\ \alpha_0 = 0{,}733.$$

Die Werte von α sind der obenstehenden Tabelle entnommen; die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist ziemlich gut.

Um ein schwerlösliches Salz möglichst weitgehend auszufällen, wird man also zweckmässig einen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzusetzen, um so die Löslichkeit des ausgefällten Stoffes herabzudrücken. Es genügt jedoch, zumal bei sehr schwer löslichen Stoffen, ein sehr geringer Ueberschuss. Beispielsweise ist die Konzentration einer an Chlorsilber gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur etwa $^1/_{100000}$ normal; fügen wir Chlorionen, um Silber auszufällen, auch nur bis zur Konzentration $^1/_{1000}$ normal im Ueberschusse hinzu, so sinkt die Konzentration der Silberionen, wie aus den oben abgeleiteten Formeln sofort ersichtlich, bereits auf den Normalgehalt von $^1/_{10000000}$ [1]). — Merklich löslich ist Bleisulfat, daher die Vorschrift der analytischen Chemie, diese Substanz nicht mit reinem, sondern mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser auszuwaschen, wodurch ihre Löslichkeit auf einen analytisch kleinen Betrag herabgedrückt wird.

Wie Noyes ferner experimentell und theoretisch nachwies, muss umgekehrt die Löslichkeit eines Salzes zunehmen, wenn man einen zweiten Elektrolyten hinzufügt, der mit dem ersten kein Ion gemeinsam besitzt. Fügen wir, um beim oben besprochenen Falle zu bleiben, zum Silberbromat etwa Kaliumnitrat, so werden sich in der Lösung eine Anzahl Silbernitrat- und Kaliumbromatmoleküle bilden; die Folge davon wird eine Abnahme von Silberbromatmolekülen sein, welche vom festen Salze ersetzt werden muss. In diesen sowie analogen Fällen ist die Zunahme der Löslichkeit übrigens nur eine kleine; sie muss aber sehr gross werden, wenn man z. B. Salpetersäure zu einer gesättigten Lösung von Silberacetat hinzufügt, weil hier wegen der Kleinheit der Dissoziationskonstante der Essigsäure eine sehr erhebliche Menge nicht dissoziierter Essigsäuremoleküle infolge des Zusatzes gebildet wird und daher, damit das Produkt von Silberionen und Acetionen wieder seinen früheren Wert erreicht, eine erhebliche Menge

[1]) Vgl. hierüber die interessante Studie von C. Hoitsema, Zeitschr. physik. Chem. **20.** 272 (1896).

festen Silberacetats in Lösung gehen muss[1]). Ebenso erklärt sich auch die bekannte Tatsache, dass Calciumoxalat sich in starken Säuren löst, das Produkt der Konzentrationen der Calciumionen und Oxalsäureionen (sogenanntes „Löslichkeitsprodukt") wird sehr verkleinert, wenn eine starke Säure zugegen ist, deren Wasserstoffionen mit den Ionen der Oxalsäure zusammentreten und so ihre Konzentration herabsetzen; damit das Gleichgewicht sich herstellt, müssen weitere, unter Umständen sehr erhebliche Mengen von Calciumoxalat in Lösung gehen. Um noch ein weiteres, analoges Beispiel zu erwähnen, so löst sich Zinksulfid reichlich in starken Säuren, deren Wasserstoffionen die doppelt negativ geladenen Schwefelionen des Zinksulfids weitergehend addieren; schwache Säuren lösen es nicht, weil hier die Konzentration der Wasserstoffionen zu gering ist. Fügt man daher zu einer sauren Lösung eines Zinksalzes Natriumacetat, so wird infolge Bildung der wenig dissoziierten Essigsäure die Konzentration der Wasserstoffionen auf einen hinreichend kleinen Betrag gebracht, um eine genügende Ausfällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff zu erzielen.

Anomalien durch Bildung komplexer Ionen. Man kennt jedoch auch Fälle, in denen die Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines gleichionigen Salzes nicht erniedrigt, sondern gesteigert wird; so erhöhen Kaliumnitrat und Bleinitrat gegenseitig die Löslichkeit, Quecksilberchlorid wird von salzsäurehaltigem Wasser reichlicher gelöst als von reinem u. s. w. Allein die nähere Untersuchung dieser Fälle hat gelehrt, dass es sich hier nur um scheinbare Ausnahmen des allgemeinen Gesetzes handelt; wie nämlich Le Blanc und Noyes[2]) in den erwähnten und einer Reihe anderer Fälle nachwiesen, findet hier die Bildung neuer komplexer Moleküle statt, d. h. das Löslichkeitsprodukt wird durch den Zusatz des gleichionigen Salzes nicht vergrössert, wie es sonst der Fall ist, sondern vermindert, indem die Addition einer Ionengattung seitens des Zusatzes stattfindet (vgl. auch w. u. S. 529).

Derartige anomale Löslichkeitserscheinungen sind sogar sehr wichtig für das Studium der in Lösung befindlichen komplexen Salze, eines im Verhältnis zu seiner ausserordentlichen Wichtigkeit für die anorganische Chemie noch wenig erforschten Gebietes. — Als ein Beispiel, wie hier häufig durch relativ einfache Versuche schnell Aufklärung gewonnen werden kann, sei eine Arbeit von A. A. Noyes und W. R. Whitney[3]) erwähnt. Kalilauge sowohl wie Natronlauge erniedrigen nicht nur nicht die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds, sondern vermögen sogar erhebliche Mengen dieser schwer löslichen Substanz aufzunehmen. Es ergab sich nun, dass der Gefrierpunkt der Lösungen sich durch Zusatz des Aluminiumhydroxyds nicht änderte.

---

[1]) Ein derartiger Fall ist sehr exakt untersucht worden von Noyes und D. Schwartz, Zeitschr. physik. Chem. **27.** 279 (1898).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **6.** 385 (1890).

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **15.** 694 (1894).

Daraus ist zu schliessen, dass bei der Auflösung die Reaktion

$$\overline{OH} + Al(OH)_3 = Al\overline{O}(OH)_2 + H_2O$$

vor sich geht, d. h. es wird in der Tat durch die Aufnahme des Aluminiumhydroxyds die Molekülzahl in der Lösung nicht geändert. Dem Kaliumaluminat kommt also in Lösung die Formel $KAlO(OH)_2$ oder $KAlO_2$ zu (zwischen letzteren beiden Annahmen kann nach den heutigen Methoden ebensowenig entschieden werden, wie es auch ungewiss ist, ob Ammoniak in wässeriger Lösung als NH_3 oder NH_4OH vorhanden ist. — Vgl. auch w. u. den Abschnitt „Normale und anormale Reaktionen").

Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf stark dissoziierte Elektrolyte. Bereits früher wurde betont, dass die Gleichung der Dissoziationsisotherme für weitgehend dissoziierte Elektrolyte, z. B. die Neutralsalze, nicht zutrifft. Das Massenwirkungsgesetz liefert für binäre Elektrolyte die Beziehung

$$K \cdot c = c_1 \cdot c_2.$$

Mit Hilfe systematisch durchgeführter Löslichkeitsbestimmungen haben A. A. Noyes und Abbot[1]) den wichtigen Nachweis erbracht, dass, wenigstens innerhalb gewisser Konzentrationsgebiete, bei konstantem c (Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle), also z. B. bei Gegenwart des Elektrolyten in fester Form, das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen $c_1 \cdot c_2$ konstant, d. h. unabhängig von den relativen Mengen der beiden Ionen ist; hingegen ist bei stark dissoziierten Elektrolyten $c_1 \cdot c_2$ nicht c proportional, sondern wächst mit zunehmender Konzentration langsamer, als es sein sollte, d. h. die aktive Masse der Ionen ist nicht der Konzentration genau proportional, sondern wächst etwas langsamer, als der Konzentration proportional, und zwar scheinen die Abweichungen von direkter Proportionalität für alle einwertigen Ionen nahe gleich zu sein (vgl. auch S. 494). — Eine quantitative Untersuchung über die Zunahme der aktiven Masse mit der Konzentration wäre von höchster Bedeutung für die exakte Behandlung chemischer Gleichgewichte in Salzlösungen; die gewöhnlich eingeführte, auch von uns der Einfachheit willen in den vorstehenden Entwicklungen gemachte Annahme, dass die aktive Masse der Ionen wie die der übrigen Molekülgattungen direkt ihrer Konzentration proportional sei, ist nach dem Obigen nur annähernd richtig, wenn sie auch in den meisten Fällen für praktische Zwecke hinreichend erfüllt ist.

Bei hinreichend genauen Messungen stösst man, wie es scheint, überall bei der Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf Salzlösungen auf kleine, aber deutliche Abweichungen von der Theorie, während für nicht elektrolytisch dissoziierte gelöste Substanzen selbst bis zu ziemlich hohen Konzentrationen die Forderungen jenes Gesetzes Gültigkeit behalten. Es scheint, als ob nicht nur der osmotische Druck der Ionen, sobald man sich aus dem Gebiete sehr verdünnter

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **16**. 125 (1895).

Lösungen entfernt, eine kompliziertere Funktion der Konzentration ist, sondern als ob ausserdem noch störende Wechselwirkungen zwischen Ionen und elektrisch neutralen Molekülgattungen auftreten. Infolgedessen liefern die Messungen des osmotischen Druckes (Gefrierpunktserniedrigung etc.) bei stark dissoziierten Elektrolyten offenbar ungenaue Werte der elektrolytischen Dissoziation; betreffs eines Versuches, den Verfasser im Anschluss an Rechnungen Jahns gemacht hat, um durch Zusatzglieder zu den ursprünglichen einfacheren Formeln des osmotischen Druckes, des Gesetzes der Massenwirkung etc., einen genaueren Anschluss an die Erfahrung zu erzielen, vgl. Zeitschr. physik. Chem. **36**. 487 (1901).

Dass die Berechnung des Grades der elektrolytischen Dissoziation aus Gefrierpunktserniedrigungen immerhin zuverlässiger als diejenige aus der Leitfähigkeit ist, kann wohl als sicher gelten; über die Störungen freilich, die bei der elektrolytischen Leitfähigkeit auftreten und die Ungenauigkeit der Gleichung

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

bedingen, ist noch nichts Sicheres bekannt.

Uebrigens handelt es sich, was oftmals übersehen ist, immerhin nur um relativ kleine Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze, die für die meisten praktischen Zwecke zu vernachlässigen sind, wie die zahlreichen in diesem Kapitel mitgeteilten Beispiele beweisen.

Reaktion zwischen beliebig vielen festen Salzen und ihrer Lösung. Auch dieser allgemeine Fall erledigt sich einfach durch den Satz, dass die aktive Masse der festen Stoffe konstant ist.

Ein hierher gehöriges Beispiel ist bereits von Guldberg und Waage (1867) untersucht worden, nämlich der Gleichgewichtszustand zwischen dem schwer löslichen Baryumsulfat und -karbonat und dem in Lösung befindlichen Sulfat und Karbonat des Kaliums. Im Sinne der älteren Auffassung würde es sich hier um die Reaktion

$$\underset{\text{fest}}{BaSO_4} + \underset{\text{gel.}}{K_2CO_3} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{BaCO_3} + \underset{\text{gel.}}{K_2SO_4}$$

handeln, und demgemäss würde sich die Beziehung ergeben, dass das Verhältnis des in Lösung befindlichen Karbonats zu dem des Sulfats konstant ist. Guldberg und Waage, die a Aequivalente Kaliumkarbonat und b Aequivalente Kaliumsulfat in wässeriger Lösung auf überschüssiges festes Baryumsulfat einwirken liessen und die Menge x des nach hinreichend langer Zeit gebildeten festen Baryumkarbonats bestimmten, fanden in der Tat obiges Verhältnis, nämlich $\frac{a-x}{b+x}$ annähernd konstant, wie folgende Tabelle zeigt:

b	a	x	$\frac{a-x}{b+x}$
0	3,5	0,719	3,9
0	1	0,176	4,7
0,25	2	0,200	4,0
0,50	2	0,000	4,0

Allein obige Auffassung führt häufig zu mit der Erfahrung schlecht stimmenden Resultaten, weil eben die elektrolytische Dissoziation berücksichtigt werden muss. Danach verläuft die Reaktion nach der Gleichung

$$\underset{\text{fest}}{BaSO_4} + \underset{\text{gel.}}{\overset{=}{C}O_3} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{BaCO_3} + \underset{\text{gel.}}{\overset{=}{S}O_4}$$

und die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt zu dem Schlusse, dass im Gleichgewicht das Verhältnis der in Lösung befindlichen SO_4-Ionen zu den CO_3-Ionen konstant sein muss. Ausserdem verlaufen in der Lösung bei einer Verschiebung des Gleichgewichts im Sinne obiger Reaktion gleichzeitig die Nebenreaktionen

$$K_2SO_4 \rightleftarrows 2\overset{+}{K} + \overset{=}{S}O_4 \text{ und } K_2CO_3 \rightleftarrows 2\overset{+}{K} + \overset{=}{C}O_3,$$

denen mittels der Gleichung der Dissoziationsisotherme Rechnung zu tragen ist. Beachtet man aber, dass diese beiden Elektrolyte als analog konstituiert bei gleicher Konzentration gleiche Dissoziation besitzen und demgemäss in gemeinschaftlicher Lösung im gleichen Dissoziationszustande sich befinden (S. 501), so ergibt sich daraus, dass auch die Gesamtmenge von in der Lösung befindlichen Sulfat in einem konstanten Verhältnis zum Karbonat stehen muss. Also nur gewissermassen zufällig führt hier auch die ältere Auffassung zum richtigen Resultate; in anderen Fällen versagt sie durchaus (z. B. bei Erklärung der S. 520—524 mitgeteilten Beobachtungen) und die Widersprüche lösen sich nur durch Zuhilfenahme der elektrolytischen Dissoziationstheorie.

Allein die neueren Anschauungen führen uns noch einen Schritt weiter. Aus den Löslichkeitsgesetzen S. 521 folgt, dass bei Gegenwart festen Baryumkarbonats und Baryumsulfats das Produkt von Ba-Ionen und CO_3-Ionen und dasjenige von Ba-Ionen und SO_4-Ionen konstant sein muss; nun ist nach den oben mitgeteilten Messungen das Verhältnis dieser Produkte rund 4,0. Da ferner das Karbonat und Sulfat des Baryums zweifellos gleich stark dissoziiert sind, so ist 4,0 gleichzeitig das Verhältnis der Mengen nicht dissoziierten Karbonats und Sulfats in den gesättigten Lösungen dieser Stoffe. Da schliesslich die für sich gesättigten Lösungen dieser beiden Stoffe wegen ihrer Schwerlöslichkeit weitgehend dissoziiert sind, so ist 4,0 nach den S. 494 mitgeteilten Regeln gleichzeitig das Verhältnis der Quadrate der Gesamtkonzentrationen der beiden gesättigten Lösungen [1]).

Uebergiesst man festes Chlorsilber mit einer Lösung von Jodkalium, so muss, wie sich in ganz analoger Weise zeigen lässt, das in Lösung befindliche Jod grossenteils durch Chlor ersetzt werden, indem sich die äquivalente Menge Chlorsilber in Jodsilber verwandelt, weil Jodsilber erheblich schwerer löslich ist als Chlorsilber; die Erfahrung bestätigt dies. Aus den Löslichkeiten des Chlor- und Jodsilbers lässt sich bei gegebener Konzentration des Jodkaliums der Gleich-

[1]) Bei der Prüfung dieser Folgerung der Theorie ist zu beachten, dass eine gesättigte Lösung von Baryumkarbonat in reinem Wasser merklich hydrolysiert ist.

gewichtszustand angeben, dem das System zustrebt. — Das analoge Gleichgewicht zwischen Silberoxyd und Silberchlorid neben Lösungen von Hydroxyden und Chloriden haben A. A. Noyes und Kohr (Zeitschr. physik. Chem. 42. 336, 1902) eingehend untersucht.

Wenn ein gelöstes Salz so merklich hydrolysiert wird, dass die Löslichkeitsgrenze eines Bestandteils (der Basen oder der Säuren) überschritten wird, so entsteht eine Trübung; Eisensalze z. B. scheiden Eisenhydroxyd, Silikate Kieselsäure ab. Um solche Lösungen klar zu erhalten, muss man die Hydrolyse durch einen Ueberschuss von Säure (bezw. Basis im zweiten Falle) zurückdrängen.

Fügt man zu einer klaren, d. h. stark sauren Lösung von Eisenchlorid Natriumacetat, so wird die Konzentration der Wasserstoffionen stark verringert, die Hydrolyse entsprechend vergrössert und man beobachtet Abscheidung von (kolloidalem) Eisenhydroxyd. — Analog scheidet sich Kieselsäure ab, wenn man zu der stets sehr alkalischen Wasserglaslösung Chlorammonium hinzufügt, das die freien Hydroxylionen durch Bildung von Ammoniak weitgehend beseitigt.

Zusammenfassend sei schliesslich folgende Bemerkung über die theoretische Behandlung des Gleichgewichts zwischen einer Salzlösung und beliebig viel festen Salzen gemacht. Für jede Molekülgattung, die man aus den Ionen kombinieren kann, existiert eine Dissoziationskonstante, die das Verhältnis angibt zwischen der Konzentration dieser Molekülgattung und dem Produkt derjenigen der Ionen, aus der sie kombiniert ist; jede solche Molekülgattung besitzt ferner eine bestimmte Löslichkeit, d. h. es existiert ein bestimmter Wert der Konzentration, über den hinaus sie (Uebersättigung ausgeschlossen) nicht zu wachsen vermag, ohne dass sie in fester Form ausfällt, und der, solange diese Molekülgattung als festes Salz mit der Lösung in Berührung ist, unter allen Umständen ungeändert bleibt. Kennt man die Werte der Dissoziationskonstanten und der Löslichkeiten sämtlicher Molekülgattungen, so ist das Gleichgewicht in der Lösung vollständig bestimmt und man vermag, wenn die Gesamtmengen jedes Radikals bekannt sind, anzugeben, wieviel von jedem Radikal als freies Ion und wieviel an andere Ionen gebunden, teils als elektrisch neutrales Molekül in Lösung, teils in Gestalt festen Salzes ausserhalb der Lösung sich befindet.

Die Dissoziationskoeffizienten bestimmen also die Anzahl elektrisch neutraler Moleküle in der Lösung, die Löslichkeitskoeffizienten die Anzahl derer, die auskristallisieren. Während wir über die Grösse jener eine Anzahl allgemeiner empirischer Regeln aufstellen konnten, fehlen solche fast gänzlich bei den Löslichkeiten; so besitzen zwar alle binären Salze einwertiger Ionen gleiche Dissoziation (S. 494), aber nicht entfernt gleiche Löslichkeit [1]). Letztere ist übrigens auch für polymorphe Modifikationen desselben Salzes verschieden.

Bisweilen kristallisieren, wie schon wiederholt erwähnt (S. 120 und 488), die Salze nicht in reinem Zustande, sondern als isomorphes Gemisch aus der Lösung aus; hierfür gilt die Regel, dass die Löslichkeit jeder Molekülgattung im Gemische immer kleiner ist als für sich

[1]) Man verdankt F. Kohlrausch eine Statistik der nach Obigem so überaus wichtigen Löslichkeiten vieler Salze; Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 8. 90 (1897).

allein. Einfach liegen wiederum die Verhältnisse, wenn eine verdünnte feste Lösung auskristallisiert; dann sind die früher entwickelten Prinzipien über das Gleichgewicht zwischen Phasen variabler Zusammensetzung unmittelbar auf diesen Fall zu übertragen (siehe auch nächstfolgenden Abschnitt).

Normale und anomale Reaktionen[1]. Die vorstehenden Entwicklungen liefern uns gleichzeitig den Grund der seit lange bekannten Tatsache, dass die Reaktionen der anorganischen Chemie, d. h. der Salzlösungen, durch grosse Uebersichtlichkeit ausgezeichnet sind. Man ist bekanntlich für die meisten Radikale im Besitze sogenannter typischer Reaktionen; alle Säuren färben Lackmus rot, alle Basen färben Lackmus blau, alle Chloride werden durch Silbersalze gefällt u. s. w. Diese Tatsache ist eine notwendige Folgerung der Dissoziationshypothese der Elektrolyte; alle Säuren enthalten das gleiche Wasserstoffion, alle Basen das gleiche Hydroxylion, alle Chloride das gleiche Chlorion u. s. w., und jene typischen Reaktionen gewisser Körperklassen sind die spezifischen Reaktionen des Ions, das ihnen gemeinsam ist. Wie in allen Punkten, so ist auch das Verhalten der Elektrolyte bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit ein deutlich additives.

Natürlich brauchen nicht alle Elektrolyte, die ein Radikal enthalten, notwendig auch die typischen Reaktionen dieses Radikals zu zeigen; sie müssen es nur dann, wenn sie dieses Radikal eben auch in hinreichender Konzentration (s. w. u.) als freies Ion enthalten. So zeigt essigsaures Natron nicht die Reaktion des Wasserstoffions, weil der in ihm enthaltene Wasserstoff sich nicht als freies Ion, sondern gebunden an den negativen Komplex des Salzes in der Lösung befindet. Kaliumplatinchlorid und monochloressigsaures Natron zeigen nicht die typischen Reaktionen des Chlors, weil sie dies Element nicht als freies Ion, sondern gebunden an den Komplex $PtCl_6$ bezw. CH_2ClCOO enthalten. Auf diese Weise erklärt sich der Gegensatz zwischen den sogenannten normalen und anomalen Reaktionen gewisser Radikale; die anomalen Reaktionen sind eben die des neugebildeten Ionenkomplexes.

Schon früher (S. 484) erwähnten wir, dass Bromkalium Brom zu addieren vermag, indem sich das Salz KBr_3 bildet; ebenso erklärt sich die Vermehrung der Löslichkeit von Jod in jodkaliumhaltigen Lösungen durch Bildung des Kaliumtrijodids, d. h. es entsteht das komplexe Ion $\bar{J}_3$ im Sinne der Gleichung

$$\bar{J} + J_2 = \bar{J}_3;$$

Ammoniak bildet mit Silberionen den neuen Komplex[2])

[1]) Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. **3.** 596 (1889); vgl. auch das S. 517 zitierte, in mehr populärer Form geschriebene und daher dem Anfänger besonders zu empfehlende Werkchen des gleichen Autors.

[2]) Bodländer und Fittig, Zeitschr. physik. Chem. **39.** 609 (1902).

$$\overset{+}{Ag} + 2\,NH_3 = (NH_3)_2\,\overset{+}{Ag};$$

Cyankalium vermag Silberionen weitgehend zu addieren; hier bildet sich ein komplexes Ion im Sinne der Gleichung

$$\overset{+}{Ag} + 2\,\overset{-}{Cy} = \overset{-}{AgCy_2};$$

u. s. w.

Natürlich sind die komplexen Ionen mehr oder weniger weitgehend in die Komponenten dissoziiert, und man findet hier alle möglichen Abstufungen. So ist das Ion J_3 sehr beträchtlich dissoziiert, die Lösung von Kaliumtrijodid wirkt demgemäss ähnlich wie eine Lösung von freiem Jod. Relativ wenig ist das Ion $(NH_3)_2Ag$ dissoziiert; denn eine Lösung von Silbernitrat, die Ammoniak enthält, gibt mit einem Chlorid versetzt keine Chlorsilberfällung, d. h. das Konzentrationsprodukt Silberionen × Chlorionen bleibt unter dem des Löslichkeitsproduktes (10^{-10} nach S. 523). Wohl aber ist eine Fällung durch Zusatz von Jodiden zu erzielen, d. h. das obige Ion dissoziiert soweit Silberionen ab, dass das Konzentrationsprodukt Silberionen × Jodionen über den Wert des Löslichkeitsproduktes des Jodsilbers gelangt (ca. 10^{-16}). Ausserordentlich fest sind die Silberionen im komplexen Ion $Ag(Cy)_2$ gebunden, denn hier bleibt die Fällung auch bei Jodsilber aus; wohl aber fällt Schwefelwasserstoff das offenbar ganz ungeheuer wenig lösliche Schwefelsilber. — Durch die vorstehenden Entwicklungen gelangen wir gleichzeitig zu einer strengen Klassifikation der Doppelsalze. Die eigentlichen Doppelsalze, wie z. B. die Alaune, sind die isolierten Punkte der Mischungsreihe, welche die Komponenten bilden (S. 185 und 488); diese zerfallen bei ihrer Auflösung fast völlig in die Einzelsalze, und es sind ihre Ionen demgemäss einfach die der Komponenten. Ganz anders sind die auch bisweilen fälschlich als Doppelsalze bezeichneten Stoffe, wie Kaliumplatinchlorid, Ferrocyankalium u. dergl. aufzufassen; diese verhalten sich in der Lösung wie ein einheitlicher Elektrolyt, indem sie ein einziges elektrisch neutrales Molekül und eine Reihe von Ionen liefern; die soeben erwähnten Stoffe sind einfach Salze der Platinchlorwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure u. s. w. und sie enthalten demgemäss keine oder nur ungeheuer wenig Platinionen, Eisenionen u. s. w.

Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen gerade die Ionen, wie sie ja auch durchaus den Charakter gesättigter Verbindungen besitzen (S. 391), im hohen Maasse befähigt zu sein, Molekülverbindungen zu bilden. Das systematische Studium der komplexen Ionen verspricht daher neues Licht über die Natur der Verbindungen überhaupt zu liefern, welche sich dem Valenzschema nicht unterordnen; bereits S. 375 wurde auf gewisse hier vorhandene Regelmässigkeiten hingewiesen.

Man darf sich jedoch keineswegs zu der Annahme verleiten lassen, als ob alle charakteristischen Reaktionen Ionenreaktionen seien; im Gegenteil wird im allgemeinen jede Molekülgattung, sowohl Ion wie elektrisch neutrales Molekül, ihre eigentümliche und deshalb typische Reaktion aufweisen. Ein schönes hierhergehöriges Beispiel haben Angeli und Boeris (Acad. Linc. [1892] [5] 1. II 70) erbracht. Bekanntlich zerfällt eine wässerige Lösung von Ammoniumnitrit beim Erwärmen in Wasser und Stickstoff, und zwar umso leichter, je konzentrierter

die Lösung ist; in sehr verdünnten Lösungen, wo nur die Ionen $\overset{+}{N}H_4$ und $\overset{-}{N}O_2$ vorhanden sind, bleibt die Reaktion sogar ganz aus. Man muss also schliessen, dass hier wesentlich die nicht dissoziierten Moleküle NH_4NO_2 der Reaktion

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

fähig sind; die genannten Forscher konnten in der Tat nachweisen, dass durch Hinzufügen eines anderen gleichionigen Salzes (z. B. Chlorammonium oder Natriumnitrit), wodurch die elektrolytische Dissoziation des Ammoniumnitrits zurückgedrängt wird, die Stickstoffentwicklung entsprechend vermehrt wird, während Salze, die kein Ion mit dem Ammoniumnitrit gemeinsam haben, unwirksam sind. — Aehnlich scheint es, als ob die oxydierende Wirkung der Salpetersäure ausschliesslich oder vorwiegend von der Molekülgattung HNO_3, weniger oder gar nicht von den Ionen $\overset{+}{H} + \overset{-}{N}O_3$ herrührt u. s. w.

Ausfällung und Auflösung von Niederschlägen. In der analytischen Chemie sind bekanntlich die Fällungsreaktionen von ganz besonderer Wichtigkeit; die Theorie der Bildung und Auflösung von Niederschlägen ist zwar in den vorhergehenden Abschnitten bereits völlig entwickelt, doch seien hier die wichtigsten Momente noch einmal zusammengestellt und an Beispielen erläutert.

Ein Niederschlag entsteht (wenn keine Uebersättigungserscheinungen störend dazwischen treten), sobald für eine elektrisch neutrale Molekülgattung der Wert des Löslichkeitsprodukts (S. 524) überschritten ist; er geht wiederum in Lösung, sobald umgekehrt das betreffende Produkt der Ionenkonzentrationen unter den Wert des Löslichkeitsprodukts gebracht wird.

Letzteres ist nun nur dadurch zu erzielen, dass eine oder mehrere der betreffenden Ionengattungen von anderen, sei es elektrisch neutralen, sei es ebenfalls im Ionenzustande befindlichen Molekülgattungen addiert werden. Hier sind folgende Fälle hervorzuheben:

1. Der zu lösende Niederschlag ist eine Säure; dann kann das eine Ion, das Wasserstoffion, sehr weitgehend durch Zusatz einer Basis entfernt werden, deren Hydroxylionen ja mit dem Wasserstoffion Wasser bilden. Ist die zu lösende Substanz eine Basis, so kann sie entsprechend durch Säuren gelöst werden (Beispiele: Benzoesäure löst sich reichlich in Natronlauge; Kalk in Salzsäure etc.).

Sind in obigen Fällen die Säure oder die Basis oder beide sehr schwach, so wird die lösende Wirkung durch Hydrolyse verkleinert; man kann, wie Löwenherz (Zeitschr. physik. Chem. **25**. 385, 1899) gezeigt hat, auf diesem Wege die Dissoziation äusserst schwacher Säuren und Basen bestimmen.

Unter Umständen muss, wie sich vorhersehen lässt, auch das Wasser selber vermöge seiner Ionenspaltung die Löslichkeit verändern, nämlich dann, wenn die zu lösende Substanz vom Wasser hydrolytisch gespalten wird. Bringen wir z. B. das schwer lösliche Baryumkarbonat mit Wasser in Berührung, so werden die Wasserstoffionen des Wassers CO_3-Ionen addieren, um die äusserst wenig dissoziierte Verbindung $H\overline{C}O_3$ zu bilden, während gleichzeitig die Konzentration der Hydroxylionen ebenso stark ansteigt, wie Wasserstoffionen addiert werden.

2. Wasserstoffionen bezw. Hydroxylionen können in den obigen beiden Fällen aber auch durch Salze sehr schwacher Säuren (z. B. Essig-

säure) bezw. sehr schwacher Basen (z. B. des Ammoniaks) addiert werden. Beispiele: Für das Lösungsgleichgewicht des Calciumhydroxyds gilt die Gleichung

$$[Ca]\,[OH]^2 = \text{konst.},$$

bei Gegenwart von Ammoniumionen findet nun aber eine reichliche Addition von Hydroxylionen statt, indem sich das äusserst schwach elektrolytisch dissoziierte Ammoniumhydroxyd bildet [1]). — Ebenso erklärt sich die relativ grosse Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds in Lösungen von Ammoniumsalzen, wie auch die Erscheinung, dass Magnesiumsalze durch Ammoniak gar nicht oder nur unvollkommen gefällt werden [2]).

3. Ist der zu lösende Niederschlag das Salz einer schwachen Säure, so werden die Anionen desselben weitgehend von Wasserstoffionen addiert; Beispiel: Silberacetat löst sich in Säuren. — Analog werden Salze schwacher Basen von starken Basen gelöst.

4. Sehr häufig löst sich ein Niederschlag infolge Bildung komplexer Ionen. Beispiel: Chlorsilber löst sich in Cyankalium (S. 530) etc. —

Es ist selbstverständlich, dass die gleichen Reagentien, die einen Niederschlag lösen, seine Fällung verhindern, wenn sie vor Bildung desselben zugesetzt worden sind.

Verteilung von Elektrolyten zwischen Wasser und einer zweiten Phase. Auf diesen Fall ist der allgemeine Verteilungssatz (S. 478) anzuwenden, doch ist zu beachten, dass die Ionen bei der Verteilung sich ebensowenig wie bei der Diffusion (S. 366) in wägbarer Menge trennen können.

Am einfachsten verfährt man bei der Anwendung des Verteilungssatzes daher in der Weise, dass man die Konzentrationen der elektrisch neutralen Molekülgattungen in beiden Phasen einander proportional setzt. Da ausserdem die Konzentrationen der freien Ionen im Gasraume oder in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln einen ganz verschwindenden Betrag besitzen, so folgt daraus für die Verteilung der Ionen, dass letztere so gut wie quantitativ in das Wasser übergehen.

Einige Beispiele (vgl. auch die S. 484 mitgeteilte Tabelle) mögen das Gesagte erläutern. Der Partialdruck der Salzsäure über ihrer wässerigen Lösung ist nach Vorstehendem einfach proportional der Anzahl nicht dissoziierter Moleküle in der Lösung; verteilt sich ein Elektrolyt zwischen Wasser und Aether, so muss Proportionalität bestehen zwischen den elektrisch neutralen Molekülen im Wasser und der Konzentration im Aether. Nun nimmt mit zunehmender Verdünnung die Zahl der elektrisch neutralen Moleküle im Wasser viel schneller ab, als der Konzentration proportional, und bei sehr geringen

[1]) Untersucht von Noyes u. Chapin, Zeitschr. physik. Chem. **28.** 518 (1899).

[2]) Vgl. darüber die eingehende Untersuchung von J. M. Lovén, Zeitschr. anorg. Chem. **11.** 404 (1896).

Konzentrationen muss demgemäss die Dampfspannung von Elektrolyten sowohl wie auch ihre Löslichkeit in einem zweiten Lösungsmittel, das mit der wässerigen Lösung in Berührung ist, ausserordentlich klein werden. Man kann daher z. B. aus verdünnter Salzsäurelösung reines Wasser abdestillieren; schüttelt man die hinreichend verdünnte wässerige Lösung einer organischen Säure mit Benzol, so werden nur äusserst minimale Spuren der Säure in letzteres übergehen, selbst wenn sie in Benzol viel leichter löslich sein sollte als in Wasser. Erheblich flüchtiger ist die nur sehr wenig dissoziierte Blausäure; schon verdünnte Lösungen zeigen ihren charakteristischen Geruch, wie es auch die Lösungen der Salze dieser Säure tun, die nach S. 516 merklich hydrolysiert sind, d. h. freie Blausäure enthalten.

Die nachfolgende Tabelle enthält nach Kuriloff (S. 491) die Verteilung der in Wasser sehr stark dissoziierten Pikrinsäure zwischen Benzol und Wasser; c_1 und c_2 sind die Konzentrationen (Normalgehalt) in beiden Lösungsmitteln, α der Grad der elektrolytischen Dissoziation.

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	α	$\frac{c_1}{c_2(1-\alpha)}$
0,09401	0,02609	3,6	0,9027	38
0,0779	0,02080	3,7	0,9104	41
0,06339	0,01963	3,2	0,9138	37
0,06184	0,01882	3,3	0,9164	39
0,0359	0,01320	2,7	0,9353	42
0,01977	0,00973	2,0	0,9463	38
			Mittel	39

Obwohl also die nicht dissoziierten Moleküle der Pikrinsäure in Benzol 39mal löslicher sind, als in Wasser, würde sie bei sehr grossen Verdünnungen fast völlig ins Wasser gehen.

Der Fall, dass sich Ionen zwischen einer flüssigen und einer metallischen Phase verteilen, tritt z. B. beim Schütteln von Quecksilber mit einer verdünnten Silbernitratlösung ein; Quecksilberionen gehen teilweise unter gleichzeitiger Ausfällung von Silber in Lösung. Es lässt sich dies Gleichgewicht mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes behandeln (vgl. darüber die interessante Studie von Ogg, Dissertation, Göttingen 1898; Zeitschr. physik. Chem. 27. 285, 1898).

Die ganz exzeptionelle Stellung gerade des Wassers als Lösungsmittels, welche sich in der Fähigkeit zeigt, die in ihm gelösten Stoffe elektrolytisch zu dissoziieren und ihnen ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit zu erteilen, erscheint nun in einem neuen Lichte. Hand in Hand mit obigen Eigenschaften geht das deutlich ausgesprochene Vermögen des Wassers, die letzten Teile gelöster Substanz fremden Lösungsmitteln gegenüber mit ausserordentlicher Zähigkeit festzuhalten. Gleichbedeutend mit der Annahme, dass Wasser in besonderem Maasse die Fähigkeit besitzt, in ihm gelöste Stoffe elektrolytisch zu dissoziieren,

ist diejenige, dass die Ionen im Wasser eine ganz besonders grosse Löslichkeit besitzen[1]).

V. Kapitel.

Chemische Kinetik.

Allgemeines. Die Hypothese von Guldberg und Waage, wonach der totale Fortschritt einer in einem homogenen System verlaufenden Reaktion gegeben ist durch die Differenz der beiden Geschwindigkeiten, mit welchen der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts und umgekehrt sich vollzieht, enthält, wie schon früher (S. 429) betont, das Grundgesetz der chemischen Kinetik. Es ist hiernach in jedem Augenblick die Geschwindigkeit einer Reaktion, d. h. die in einem Zeitmomente im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts umgesetzte Menge dividiert durch das Zeitmoment, gegeben durch die Geschwindigkeitskonstante des Umsatzes im Sinne der Gleichung von links nach rechts, multipliziert mit den aktiven Massen der auf der linken Seite der Gleichung stehenden Molekülgattungen, vermindert um die Geschwindigkeitskonstante des Umsatzes im Sinne der Gleichung von rechts nach links, wiederum multipliziert mit den aktiven Massen der auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Molekülgattungen.

Findet also z. B. eine homogene Reaktion nach dem einfachen Schema

$$A_1 + A_2 = A_1' + A_2'$$

statt, und sind c_1 und c_2, c_1' und c_2' die Konzentrationen der vier reagierenden Molekülgattungen A_1, A_2, A_1', A_2', bedeutet ferner dc_1 die Abnahme, welche c_1 in dem Zeitmoment dt erfährt, wo dann natürlich diejenige von c_2 ebenso gross ist, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1c_2 - k'c_1'c_2',$$

worin k und k' die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten; beteiligt sich ein Stoff mit n Molekülen anstatt mit einem, so tritt natürlich c^n anstatt c in die Gleichung ein. Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind bei konstanter Temperatur konstant, nehmen aber ausnahmslos mit steigender Temperatur ausserordentlich stark zu; die Anwendung obiger Grundgleichung ist demgemäss statthaft nur unter der Voraussetzung, dass die Reaktion isotherm verläuft, dass also nicht etwa die

[1]) Eine weitere Reihe von Untersuchungen, in denen die in diesem Kapitel mitgeteilten Methoden zur Untersuchung spezieller Probleme der anorganischen Chemie zur Anwendung gelangt sind, findet man in den neueren Jahrgängen der Zeitschr. f. physik. Chem. und der Zeitschr. f. anorg. Chem.

beim Fortschritt der Reaktion entwickelte oder absorbierte Wärme eine Temperaturänderung des Systems verursacht.

Es seien nun zur Zeit $t = 0$ die Konzentrationen der vier Substanzen a_1, a_2, a_1', a_2', und es habe sich zur Zeit t die Menge x g-Molekel der Substanz a_1 und demgemäss auch a_2 umgesetzt; dann wird obige Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a_1 - x)\,(a_2 - x) - k'\,(a_1' + x)\,(a_2' + x);$$

bei Kenntnis von k und k' und bei Berücksichtigung der Anfangsbedingung, dass zur Zeit $t = 0$ auch $x = 0$ ist, gelangt man durch Integration zu einer völligen Beschreibung des Reaktionsverlaufes, und ebenso hat man zu verfahren, wenn der Reaktionsverlauf durch eine Gleichung mit beliebig vielen reagierenden Molekülgattungen gegeben ist. Die Ermittlung der Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewichtszustande $\left(\frac{dx}{dt} = 0\right)$ ergibt, wie im zweiten Kapitel dieses Buches ausführlich dargelegt, das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten.

Eine wesentliche Vereinfachung bietet nun der Fall, den wir bei der weitaus grössten Mehrzahl der bisher auf ihren Verlauf untersuchten Reaktionen antreffen werden, dass nämlich die Reaktion fast vollständig in dem einen Sinne der Gleichung, z. B. von links nach rechts, verläuft; es bedeutet dies, dass von den beiden partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten die eine sehr gross gegen die andere, oder dass k sehr gross gegen k' zu setzen ist. Dann reduziert sich die rechte Seite der Differentialgleichung auf das positive Glied und man erhält einfach die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke proportional dem Produkte der aktiven Massen der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung stehenden Molekülgattungen.

Die Integration der Differentialgleichung des chemischen Umsatzes ergibt in allen Fällen das Resultat, dass das Gleichgewicht streng genommen erst nach unendlich langer Zeit erreicht wird; erst für $t = \infty$ wird $\frac{dx}{dt} = 0$; ein chemisches System strebt hiernach, ähnlich wie ein stark gedämpftes Pendel, der Gleichgewichtslage aperiodisch zu. Ein „Hinausschiessen" über das Ziel ist in der Tat mit unseren gesamten Anschauungen der chemischen Vorgänge unverträglich; dies würde bedeuten, dass unter Umständen der Sinn einer Reaktion von der Vorgeschichte des Systems abhinge, dass also z. B. in zwei absolut identischen Lösungen die Reaktion in entgegengesetzter Richtung sich abspielen könnte, indem die eine sich dem Gleichgewicht näherte, die andere darüber hinausschösse. Tatsächlich ist dergleichen noch nie sicher beobachtet worden.

Die Zuckerinversion. Rohrzucker zerfällt in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Säuren so gut wie absolut vollständig in Dextrose und Lävulose; der Vorgang geht so langsam vor sich, dass man ihn

bequem messend verfolgen kann, und zwar erkennt man den Fortschritt der Reaktion sehr einfach und äusserst scharf durch polaristrobometrische Analyse. Der nicht invertierte Teil dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, während das Gemisch der Inversionsprodukte linksdrehend ist; bedeutet α_0 den (positiven) Drehungswinkel zur Zeit $t = 0$, welcher der anfänglichen Zuckermenge a entspricht, α_0' den (negativen) Drehungswinkel nach vollständiger Inversion und α den zur Zeit t wirklich beobachteten, so ergibt sich, da alle Substanzen der Konzentration proportional drehen:

$$x = a \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 + \alpha_0'}.$$

Zur Zeit $t = 0$ ist $\alpha = \alpha_0$, d. h. auch $x = 0$; zur Zeit $t = \infty$, nach vollständiger Inversion wird $\alpha = -\alpha_0'$, d. h. $x = a$.

Die Zuckerinversion ist auf ihren Verlauf von einer grossen Anzahl Forscher, Wilhelmy (1850), Löwenthal und Lenssen (1862), Fleury (1876), Ostwald (1884), Urech (1884), Spohr (1885, 1886 und 1888), Arrhenius (1889), Trevor (1892) u. a. untersucht worden und spielt in der Geschichte der Verwandtschaftslehre eine ganz hervorragende Rolle, welche eine etwas eingehendere Besprechung rechtfertigt. Ihrem Verlaufe nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

entsprechend lehrt das Massenwirkungsgesetz, dass die Inversionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke dem Produkte der Konzentrationen von Wasser und Rohrzucker, oder da ersteres in grossem Ueberschuss vorhanden ist und in seiner Konzentration durch den Reaktionsverlauf nur äusserst minimale Aenderung erleidet, einfach der Konzentration der Zuckermenge selber proportional sein muss. Es ist also

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x); \text{ Anfangsbedingung: für } t = 0 \text{ auch } x = 0,$$

worin k den Inversionskoeffizienten bedeutet. Die Integration dieser Gleichung liefert

$$-\,ln\,(a - x) = kt + \text{konst.}$$

und die Anfangsbedingung

$$-\,ln\,a = \text{konst.},$$

woraus sich

$$k = \frac{1}{t}\,ln\,\frac{a}{a - x} = \frac{1}{t}\,ln\,\frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$$

ergibt. Diese Gleichung ist bereits vor Aufstellung des Gesetzes der Massenwirkung von Wilhelmy gefunden und experimentell geprüft worden; in der Tat liegt ja auch die zu obiger Gleichung unmittelbar hinführende Annahme sehr nahe, dass in jedem Zeitmoment ein konstanter Bruchteil des Zuckers invertiert wird. Die einfache Bedeutung des Inversionskoeffizienten ist die, dass sein reziproker Wert mit $ln\,2$ multipliziert die Zeit angibt, deren es zur Inversion der Hälfte der

Gesamtmenge bedarf, wie sofort ersichtlich, wenn wir $x = \frac{a}{2}$ setzen.

Wie gut obige Gleichung durch die Erfahrung bestätigt wird, zeigt folgende Tabelle, welche sich bei der Inversion von 20prozentiger Zuckerlösung bei Gegenwart von 0,5 normaler Milchsäure und einer Temperatur von 25° ergab:

t (in Minuten)	α	$\frac{1}{t} \log^{10} \frac{a}{a-x}$
0	34,50°	—
1435	31,10	0,2348
4315	25,00	0,2359
7070	20,16	0,2343
11360	13,98	0,2310
14170	10,61	0,2301
16985	7,57	0,2316
19815	5,08	0,2291
29925	—1,65	0,2330
∞	—10,77	—
	Mittel	0,2328

Da es uns nur auf die Prüfung der Konstanz des in der dritten Kolumne verzeichneten Ausdrucks ankommt, so können wir anstatt des natürlichen auch den Briggschen Logarithmus einführen.

Katalytische Wirkung der Wasserstoffionen. Die Zuckerinversion erfolgt mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Gegenwart einer Säure, deren Menge aber während der Reaktion unverändert bleibt; derartige Wirkungen nannten wir bereits S. 448 „katalytische". Worauf dieselbe im letzten Grunde beruht, ist uns im vorliegenden Falle zwar noch unbekannt, doch sind über die hier herrschenden Gesetzmässigkeiten sehr beachtenswerte Resultate erzielt worden, indem es Arrhenius[1]) gelungen ist, das reichhaltige diesbezügliche Beobachtungsmaterial unter einfache Gesichtspunkte zu ordnen. Da der hier eingeschlagene Weg typisch ist und in ähnlichen Fällen zu wichtigen Resultaten geführt hat und führen kann, so sei das Beobachtungsmaterial über die Abhängigkeit des Inversionskoeffizienten von der Natur der Säuren und Salze, welche zugegen sind, und seine theoretische Zusammenfassung in Kürze mitgeteilt.

Rein empirisch fand man bei Untersuchung der Frage, wie die Inversionsgeschwindigkeit mit der Konzentration und Natur der Säure und der Gegenwart von Neutralsalzen sich ändert, folgende Erscheinungen. Je konzentrierter die Säure, umso schneller wird der Zucker invertiert, ohne dass jedoch genaue Proportionalität stattfindet. Bei

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 4. 226 (1889).

den starken Säuren wächst die invertierende Wirkung etwas schneller als dem Gehalte proportional, und das Umgekehrte findet bei den schwachen Säuren statt. Mit der Natur der Säure variiert die Inversionsgeschwindigkeit ausserordentlich; die starken Mineralsäuren verhalten sich fast gleich und invertieren am schnellsten, während z. B. die Fettsäuren eine sehr viel schwächere invertierende Wirkung ausüben. In der folgenden Tabelle sind einige von Ostwald bei 25° und unter Aufwendung einer Säurekonzentration = 0,5 normal erhaltene Zahlen aufgeführt. Sie beziehen sich auf Salzsäure = 1,000 und sind geeignet, ein Bild von der grossen Veränderlichkeit der Inversionskoeffizienten zu geben.

Salzsäure	1,000	Trichloressigsäure	0,754
Salpetersäure	1,000	Dichloressigsäure	0,271
Chlorsäure	1,035	Monochloressigsäure	0,0484
Schwefelsäure	0,536	Ameisensäure	0,0153
Benzolsulfonsäure	1,044	Essigsäure	0,0040

Sehr bemerkenswert ist der Einfluss von Neutralsalzen. Bei Gegenwart einer äquivalenten Menge des Kalisalzes der betreffenden Säure wurde die Inversionsgeschwindigkeit bei den stärksten Säuren um etwa 10 Prozent erhöht, bei den schwächeren von der Trichloressigsäure an erniedrigt, und zwar umsomehr, je schwächer die Säure ist. Bei der Essigsäure ist diese erniedrigende Wirkung ganz enorm; es sank nämlich infolge der Gegenwart einer äquivalenten Menge des Neutralsalzes die Inversionsgeschwindigkeit auf $^1/_{40}$ der ursprünglichen[1]). Zusatz von Nichtelektrolyten in nicht zu grosser Menge übt keine merkliche Wirkung aus.

Um zu einer Uebersicht der obigen, auf den ersten Blick scheinbar nicht einfachen Verhältnisse zu gelangen, beachten wir zunächst, dass die allen Säuren und nur den Säuren eigentümliche Fähigkeit der Zuckerinversion darauf hinweist, dass wir es hier mit einer spezifischen Wirkung der freien Wasserstoffionen zu tun haben; denn in einer wässerigen Lösung von Säuren und nur in diesen sind freie Wasserstoffionen enthalten. Wenn diese nun wirklich das katalytisch Wirksame sind, so haben wir nach dem Massenwirkungsgesetze zu erwarten, dass die katalytische Wirkung der Säuren der Anzahl der H-Ionen proportional ist, d. h. dass eine Säure umso stärker invertiert, je mehr sie elektrolytisch dissoziiert ist. Diese Vermutung findet ihre volle Bestätigung in obiger Tabelle, in welcher wir die Säuren in derselben Reihenfolge antreffen, wie sie nach der Grösse der elektrolytischen Dissoziation sich einordnen.

Allein eine zahlenmässige Proportionalität zwischen Menge der H-Ionen und Inversionsgeschwindigkeit finden wir nur in erster Annäherung vor; es geht dies schon daraus hervor, dass letztere schneller als der Säurekonzentration proportional ansteigt, während doch mit den Wasserstoffionen nach den Dissoziationsgesetzen das Umgekehrte der

[1]) Spohr, J. pr. Chem. [2] **32.** 32 (1885).

Fall ist. So invertiert eine 0,5 normale Salzsäure 6,07mal so schnell wie eine 0,1 normale, während jene nur etwa 4,64mal so viel freie H-Ionen enthält wie diese. Es macht sich also ein zweiter Einfluss geltend, und dieser ist von Arrhenius so formuliert worden, dass durch Gegenwart anderer Ionen die katalytische Wirksamkeit der H-Ionen gesteigert wird. Aus dieser vom theoretischen Standpunkte freilich noch sehr rätselhaften Erscheinung erklärt sich einerseits der Umstand, dass bei den stärkeren Säuren die Inversionsgeschwindigkeit schneller als der Konzentration proportional zunimmt, weil eben die mit zunehmender Konzentration gleichfalls wachsende Menge der negativen freien Ionen der Säure die Wirksamkeit der H-Ionen erhöht; zweitens erklärt sich daraus die beobachtete Zunahme der invertierenden Wirkung einer starken Säure durch Gegenwart ihres Neutralsalzes.

Immerhin besitzt diese, wenn auch an sich noch so interessante Wirkung des dissoziierten Teils der Neutralsalze mehr den Charakter einer Nebenwirkung von sekundärer Natur; viel entscheidender ist die Wirkung der Wasserstoffionen, und so bildet die invertierende Wirkung einer Lösung ein sehr empfindliches Reagens auf die Gegenwart von Wasserstoffionen[1]). Wir haben nun bei schwachen Säuren ein einfaches Mittel, die Dissoziation beliebig weit zurückzudrängen und so die Menge der freien Wasserstoffionen beliebig zu vermindern; nach den Dissoziationsgesetzen nämlich geht, wie S. 499 ausführlich erörtert, die Dissoziation bei Zusatz eines der Dissoziationsprodukte in leicht berechenbarer Weise zurück. Tatsächlich haben die Versuche ja auch (s. o.) eine ganz enorme Abnahme der Inversionsgeschwindigkeit schwacher Säuren bei Gegenwart ihrer Neutralsalze ergeben, und Arrhenius hat bei der allerdings nicht ganz einfachen Berücksichtigung ihrer Nebenwirkung nachweisen können, dass in der Tat die von der Theorie geforderten quantitativen Verhältnisse vorhanden sind (vgl. S. 500). Allerdings geht auch bei einer starken Säure, wie Salzsäure, infolge Zusatzes eines anderen Chlorids die Dissoziation, wenn auch nur wenig, zurück und würde daraus eine kleine Abnahme folgen; dass man hier im Gegenteil eine nicht ganz unerhebliche Zunahme antrifft, erklärt sich eben wieder dadurch, dass die entgegengesetzte Wirkung des oben erwähnten Einflusses der Neutralsalze die Abnahme überwiegt.

Eine sehr exakte Untersuchung von W. Palmaer (Zeitschr. physik. Chem. **22.** 492, 1894) hat das wichtige Resultat erbracht, dass in sehr verdünnten Lösungen, in denen die oben erwähnte „Neutralsalzwirkung" aufgehört hat, die Inversionsgeschwindigkeit der Konzentration der Wasserstoffionen genau proportional ist. — Wendet man konzentrierte Lösungen von Rohrzucker an, so wächst der Geschwindigkeitskoeffizient k erheblich mit der Konzentration des Zuckers, während er nach der Theorie davon unabhängig bleiben sollte. Wie E. Cohen gezeigt hat, lässt sich diese Erscheinung so deuten, dass das Reaktionsvolum verkleinert, somit

[1]) Wie Trevor (Zeitschr. physik. Chem. **10.** 321, 1892) zeigte, kann man nach dieser Methode bei höherer Temperatur (100°), wo die Inversionsgeschwindigkeit sehr viel grösser ist, minimale Mengen von Wasserstoffionen sicher bestimmen.

die Zahl der Zusammenstösse zwischen den Molekülen des Rohrzuckers und den Wasserstoffionen, somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössert wird (vgl. darüber Zeitschr. physik. Chem. **28.** 442, 1897).

Auch die Abnahme der Multirotation der Zuckerarten mit der Zeit verläuft der für unimolekulare Reaktionen gültigen Formel entsprechend; Zusatz von Salzen beschleunigt in der Regel, stärker wirken Wasserstoffionen, ganz auffallend stark aber Hydroxylionen; vgl. darüber die Arbeiten von P. Th. Müller (1894), Levy (1895), Trey (1895), ferner die S. 333 erwähnte Monographie von Landolt (p. 238 ff.) und besonders Osaka, Zeitschr. physik. Chem. **35.** 661 (1900). Betreffs der Multirotation des Milchzuckers s. w. u.

Katalyse der Ester. Ein der Zuckerinversion in vieler Hinsicht nahe verwandtes Phänomen ist die Katalyse der Ester, d. h. die beschleunigende Wirkung der Gegenwart von Säuren auf die Spaltung eines Esters in verdünnter wässeriger Lösung in den betreffenden Alkohol und die betreffende Säure. Nach dem S. 445 ff. Erörterten muss infolge des Massenwirkungsgesetzes die Spaltung bei grossem Ueberschuss von Wasser eine vollständige sein, und dann ergibt sich für den Koeffizienten der Geschwindigkeit, mit der Ester und Wasser zusammentreten, um Alkohol und Säure zu bilden, wie bei der Zuckerinversion die Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x},$$

wenn wir wie dort beachten, dass die Konzentration des Wassers keine merkliche Aenderung erleidet, und wieder unter a die zur Zeit $t = 0$ vorhandene, unter x die zur Zeit t umgesetzte Substanzmenge verstehen. Den Fortschritt der Reaktion zeigt eine einfache Titration an; die Geschwindigkeit des Zerfalls ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ausserordentlich geringe, wird aber durch Gegenwart einer Säure, ohne dass diese sich merklich an der Reaktion beteiligt, in hohem Maasse beschleunigt. Wie bei der Zuckerinversion können wir das sehr umfangreiche und scheinbar auf komplizierte Verhältnisse deutende Beobachtungsmaterial, welches man Ostwald [1]) verdankt, folgenden einfachen Prinzipien anschaulich unterordnen:

1. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Ester gespalten wird, ist in jedem Augenblick seiner Konzentration proportional, d. h. der Geschwindigkeitskoeffizient bleibt im Sinne von Guldberg-Waages Theorie konstant.

2. Die katalytische Wirkung einer Säure steigt mit ihrem Dissoziationsgrad und der Geschwindigkeitskoeffizient ist in erster Annäherung der Anzahl der Wasserstoffionen proportional.

3. Nebenbei erfährt die katalytische Wirksamkeit der Wasserstoffionen eine nicht unerhebliche Steigerung infolge Gegenwart von Neutralsalzen.

Es bildet also auch die Messung der Geschwindigkeit der Esterspaltung ein Mittel, um die Anzahl der in einer Lösung befindlichen H-Ionen zu bestimmen. In sehr sinnreicher Weise ist dies Mittel von

[1]) J. pr. Chem. [2] **28.** 449 (1883); vgl. auch Trey, ibid. [2] **34.** 353 (1886).

Walker (S. 516) zur Untersuchung der „hydrolytischen Dissoziation" der Salze verwendet worden; ihre Grösse konnte durch die Messung der Geschwindigkeit ermittelt, mit welcher der Lösung beigefügtes Methylacetat katalysiert wurde und welche ein Maass für die Menge der vom Salz abgespaltenen freien Säure bildete und so gleichzeitig die Stärke der Base des betreffenden Salzes (Chlorids) wenigstens geschätzt werden.

Nach den umfangreichen Versuchen von R. Löwenherz (Zeitschr. physik. Chem. **15.** 389, 1894) ist die Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Ester durch Wasserstoffionen von der Natur der in den Estern enthaltenen Alkohole ziemlich unabhängig, hingegen im grössten Maasse abhängig von der Natur der in den Estern enthaltenen Säuren. — Ganz ähnlich wie die Inversion des Rohrzuckers verhält sich auch die des Salizins durch Säuren, welches sich in Dextrose und Saligenin unter Aufnahme eines Wassermoleküls spaltet (A. A. Noyes u. W. J. Hall, Zeitschr. physik. Chem. **18.** 240, 1895).

Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen. Die Zahl der im gasförmigen Aggregatzustande ohne sekundäre Störungen, wie chemische Einwirkung oder Absorption der Gefässwände, verlaufenden Reaktionen scheint sehr gering zu sein und ihrer experimentellen Untersuchung treten meistens grosse Schwierigkeiten entgegen. Bodenstein[1]) hat sich in neuerer Zeit das grosse Verdienst erworben, die Gasreaktionen systematisch vom Standpunkte der chemischen Kinetik studiert und nach Aufdeckung einer Reihe von Fehlerquellen auch hierfür exakte Methoden ausgearbeitet zu haben.

Es konstatierte dieser Forscher u. a., dass bei hinreichendem Ueberschuss von Schwefel die Bildung des Schwefelwasserstoffs ebenfalls der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

gehorcht, wenn $a - x$ die zur Zeit t noch vorhandene Wasserstoffmenge bedeutet. Der Schwefel, der in flüssiger Form zugegen blieb, verdampfte hinreichend schnell, so dass seine aktive Masse (ähnlich wie die des Wassers in den vorhergehenden Beispielen) praktisch als konstant anzusehen war. Folgende bei 310° gewonnenen Zahlen weisen eine hinreichende Konstanz der k-Werte auf ($a = 1{,}000$ gesetzt):

t	x	k
720	0,1680	0,000117
1440	0,3049	0,000116
2160	0,4145	0,000114
2880	0,5258	0,000123
4320	0,6610	0,000118

[1]) Gasreaktionen in der chem. Kinetik; Zeitschr. physik. Chem. **29.** 147. 295. 315. 429. 665; **30.** 113 (1899).

t	x	k
5760	0,7572	0,000118
7200	0,8289	0,000122
8640	0,8494	0,000121
10080	0,9012	0,000123
	Mittel	0,000118

Sehr auffällig ist die Erscheinung, dass bei Gasreaktionen besonders häufig katalytische Einflüsse auftreten; so geht die Bildung von Selenwasserstoff, die ebenfalls „unimolekular" verläuft (s. w. u.), lediglich infolge der katalytischen Wirkung festen Selens vor sich.

Unimolekulare Reaktionen. Die gleiche Formel für den Geschwindigkeitskoeffizienten und den gleichen Reaktionsverlauf, welchen wir bei der Zuckerinversion etc. antrafen, finden wir in allen den Fällen, wo im Systeme infolge des Umsatzes nur eine Molekülgattung eine wesentliche Aenderung der Konzentration erleidet. So verschwindet nach Versuchen, die Harcourt und Esson bereits 1865 anstellten, übermangansaures Kali infolge Oxydation durch in grossem Ueberschuss angewendete Oxalsäure der logarithmischen Formel gemäss; dasselbe gilt nach van't Hoffs[1]) Versuchen für die Spaltung von Dibrombernsteinsäure in Brommaleïnsäure und Bromwasserstoff, für den Zerfall von Monochloressigsäure in Glykolsäure und Salzsäure u. s. w. Derartige Reaktionen nennen wir nach dem Vorgange van't Hoffs unimolekulare; ihr Verlauf erfolgt also stets der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

entsprechend. Analog werden wir natürlich Reaktionen, durch deren Fortschritt die Konzentration von n Molekülgattungen geändert wird, als n-molekulare bezeichnen.

Bimolekulare Reaktionen; Verseifung der Ester. Das klassische Beispiel für den Fall, dass im Reaktionsverlauf die Konzentrationen von zwei Molekülgattungen sich erheblich ändern, bildet die Verseifung der Ester. Bringt man eine Base mit einem Ester in wässeriger Lösung zusammen, so bildet sich allmählich der betreffende Alkohol und das Salz aus dem positiven Bestandteil der Base und dem negativen des Esters; die Reaktion verläuft also z. B. nach dem Schema

$$\underset{\text{Aethylacetat}}{C_2H_5\text{-O-O-}C_2H_3} + \underset{\text{Natron}}{NaOH} = \underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3COONa} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_5\text{-OH}}.$$

Sind a und b die ursprünglichen Konzentrationen von Base und Ester, x die nach der Zeit t umgesetzte Menge, die man durch Titration

[1]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884. S. 13 u. 113; deutsche Ausgabe bearbeitet von E. Cohen. Leipzig 1896.

auf die noch vorhandene Menge Basis leicht und scharf bestimmen kann, so ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)\,(b - x),$$

oder umgeformt:

$$\frac{dx}{a - b}\left(\frac{1}{b - x} - \frac{1}{a - x}\right) = k\,dt.$$

Das Integral dieser Gleichung ist

$$-\frac{1}{a - b}\Big[ln(b - x) - ln(a - x)\Big] = kt + \text{konst.},$$

und da für $t = 0$ wieder $x = 0$ ist,

$$-\frac{1}{a - b}\Big(ln\,b - ln\,a\Big) = \text{konst.},$$

woraus sich durch Subtraktion schliesslich ergibt:

$$k = \frac{1}{(a - b)\,t}\,ln\,\frac{(a - x)\,b}{(b - x)\,a}.$$

Zuerst ist die Verseifung vom Standpunkte des Gesetzes der Massenwirkung aus durch Warder[1]), später eingehender von van't Hoff[2]), Reicher[3]), Ostwald[4]), Arrhenius[5]), Spohr[6]) u. a. untersucht worden. Es zeigte sich, dass obige Formel sich ausgezeichnet den mit starken Basen erhaltenen Zahlen anschliesst. So ergaben sich bei Einwirkung von Natron, welches in geringem Ueberschuss zugegen war, auf Aethylacetat bei 10° für die daneben stehenden Zeiten (Minuten) folgende basische Titer c des Reaktionsgemisches:

t	c	k
0	61,95	—
4,89	50,59	2,36
10,37	42,40	2,38
28,18	29,35	2,33
∞	14,92	—

Die unter c aufgeführten Zahlen bezeichnen die Anzahl Kubikzentimeter einer $\frac{1}{23{,}26}$ normalen Säurelösung, deren es zur Neutralisation von 100 ccm des Reaktionsgemisches bedurfte; um obige Zahlen

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **14.** 1361 (1881).
[2]) Études S. 107.
[3]) Lieb. Ann. **128.** 257 (1885).
[4]) J. pr. Chem. **35.** 112 (1887).
[5]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 110 (1887).
[6]) Ibid. **2.** 194 (1888).

also auf unser übliches Maass der Konzentration, nämlich g-Molekeln pro Liter, zu reduzieren, müssen wir sie mit $\frac{1}{23{,}26}$ multiplizieren.

Es entsprechen nun den in obiger Formel vorkommenden Grössen a, b und x, offenbar bezw. der anfängliche Titer 61,95, der anfängliche Titer vermindert um den schliesslichen $61{,}95 - 14{,}92 = 47{,}03$ und $61{,}95 - c$; es wird somit

$$k = \frac{2{,}302 \,.\, 23{,}26}{14{,}92 \,.\, t} \log^{10} \frac{c \,.\, 47{,}03}{61{,}95\,(c - 14{,}92)}.$$

Der Faktor 2,302 reduziert die natürlichen Logarithmen auf die Briggschen. Die in der dritten Kolumne verzeichneten Werte für k schwanken nur innerhalb der Versuchsfehler um den Mittelwert. Die Bedeutung der Grösse k ist folgende, entsprechend dem Umstande, dass wir die Zeiten in Minuten und die Konzentration in g-Molekeln pro Liter gezählt haben: sie gibt uns die Anzahl g-Molekeln Ester an, die in einer Minute verseift werden würden, wenn in einem Liter 1 g-Molekel Ester und 1 g-Molekel Natron aufeinander reagierten und man eine Vorrichtung träfe, welche die entstandenen Reaktionsprodukte aus dem Systeme immer wieder entfernte und die umgesetzte Menge des Esters und der Base immer wieder ersetzte.

Wendet man äquivalente Mengen von Ester und Base an, so wird einfacher die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$$

und integriert

$$k = \frac{x}{t(a - x)a}.$$

Die Frage, wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Natur des Esters und der Base variiert, ist systematisch von Reicher untersucht worden. Es ergab sich bei der

1. Verseifung des Essigsäuremethylesters durch verschiedene Basen bei 9,4°:

	k		k
Natron	2,307	Strontian	2,204
Kali	2,298	Baryt	2,144
Kalk	2,285	Ammoniak	0,011

2. Verseifung der Essigsäureester verschiedener Alkohole durch Natron bei 9,4°:

	k		k
Methylalkohol . . .	3,493	Isobutylalkohol . .	1,618
Aethylalkohol . . .	2,307	Isoamylalkohol . .	1,645
Propylalkohol . . .	1,920		

3. Verseifung der Aethylester verschiedener Säuren durch Natron bei 14,4°:

	k		k
Essigsäure	3,204	Isobuttersäure . . .	1,731
Propionsäure . . .	2,186	Isovaleriansäure . .	0,614
Buttersäure	1,702	Benzoesäure . . .	0,830

Man sieht, dass die starken Basen nahe gleiche, die Ester im grossen und ganzen umso geringere Reaktionsgeschwindigkeit besitzen, je grösser die Anzahl in ihnen enthaltener Atome ist. Ausserdem zeigen die obigen Zahlen bereits, dass die Natur des im Ester enthaltenen Alkohols von geringerem Einfluss ist als die der im Ester enthaltenen Säure; dies Resultat ist bei späteren Versuchen noch augenfälliger hervorgetreten[1]).

Der Einfluss der Natur der Base ist von Ostwald später in einem weiten Umfange untersucht worden, welcher alle möglichen Abstufungen zwischen Kali und Natron, die am schnellsten, und Ammoniak und Allylamin, die am langsamsten verseifen, antraf und gleichzeitig auf eine merkwürdige Erscheinung stiess. Bei den schwachen Basen versagt nämlich obige Formel durchaus; so fand er bei der Verseifung von Aethylacetat durch Ammoniak den daneben stehenden Zeiten entsprechend folgende (mit den obigen übrigens nicht direkt vergleichbare) Geschwindigkeitskoeffizienten:

t	k
0	—
60	1,64
240	1,04
1470	0,484

welche weit entfernt sind, konstant zu sein. Als Grund hierfür erkannte Ostwald, dass das gebildete Neutralsalz (Ammoniumacetat) ausserordentlich stark hemmend auf den Reaktionsverlauf einwirkt, wodurch sich die starke Verlangsamung der Verseifung erklärt. Als nämlich bei sonst unveränderter Versuchsanordnung eine dem angewandten Ammoniak äquivalente Menge von Ammoniumacetat von Anfang an zugegen war, wurden die Werte gefunden:

t	k
0	—
994	0,138
6874	0,120
15404	0,119

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also infolge des Zusatzes erheblich kleiner, gleichzeitig der Geschwindigkeitskoeffizient aber viel besser konstant geworden; letzteres erklärt sich daraus, dass die Konzentration des Ammoniumacetats nunmehr während der Reaktion relativ sich bedeutend weniger ändert.

Diese merkwürdige Beeinflussung, welche die Gegenwart von

[1]) Hemptinne, Zeitschr. physik. Chem. **18.** 561 (1894); Löwenherz, ibid. **15.** 395 (1894).

Neutralsalzen ausübt, ist bald darauf von Arrhenius untersucht worden, der auf Grund eines umfangreichen Materials zu folgenden Sätzen gelangte: 1. Die Verseifungsgeschwindigkeit starker Basen wird bei grosser Verdünnung durch die Gegenwart äquivalenter Mengen von Neutralsalzen nur unwesentlich (um weniger als 1 %) geändert. 2. Die Verseifungsgeschwindigkeit von Ammoniak wird durch die Gegenwart von Ammoniumsalzen ausserordentlich stark heruntergedrückt und zwar wirken äquivalente Mengen der verschiedenen Salze sehr nahe gleich stark. Der Geschwindigkeitskoeffizient k lässt sich bei der Einwirkung von $^1/_{40}$ normalem Ammoniak auf die äquivalente Menge Aethylacetat in seiner Abhängigkeit von der Menge S eines beliebigen Ammoniumsalzes einer einbasischen Säure, die zugegen ist, durch folgende, für 24,7° gültige (rein empirische) Formel ausdrücken:

$$k = \frac{0{,}1561}{1 + 1241\,S - 11413\,S^2}.$$

Theorie der Verseifung. Die eben dargelegten, anfänglich unerklärlichen Verhältnisse lassen sich nun als eine notwendige Folge des Gesetzes der Massenwirkung unter Hinzuziehung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation nachweisen. Betrachten wir den Verseifungsvorgang im Lichte dieser Theorie, so besteht er in der Einwirkung der Hydroxylionen auf das Estermolekül im Sinne der Gleichung

$$C_2H_5\text{-}O_2C_2H_3 + \overset{+}{N}a + \overset{-}{O}H = CH_3\overset{-}{C}OO + \overset{+}{N}a + C_2H_5OH$$

oder einfacher

$$C_2H_5\text{-}O_2C_2H_3 + \overset{-}{O}H = CH_3\overset{-}{C}OO + C_2H_5OH.$$

Der positive Bestandteil der Base spielt also eine ganz indifferente Rolle. Basen vom gleichen Dissoziationszustande müssen hiernach gleich stark auf den Ester einwirken, was in der Tat bei Kali und Natron der Fall ist, und umso schwächer, je weniger die Basis elektrolytisch dissoziiert ist, wie in der Tat z. B. das nur zu sehr geringem Teile in die Ionen gespaltene Ammoniak oder richtiger Ammoniumhydroxyd auch relativ träge verseifend wirkt, und wie es die Untersuchungen Ostwalds überhaupt schlagend bestätigen.

Als aktive Masse ist hier also dem Mechanismus der Reaktion entsprechend, falls allein die Hydroxylionen mit merklicher Geschwindigkeit reagieren, nicht die undissoziierte Basis, sondern nur die dissoziierte Menge der Basis einzuführen. Bezeichnen wir mit α den Dissoziationsgrad, so ist die früher benutzte Formel in

$$\frac{dx}{dt} = k'\alpha(a - x)(b - x)$$

zu korrigieren. Der Dissoziationsgrad der Basis ist nun gegeben durch ihre Dissoziationskonstante, Konzentration und die Menge von aus ihr gebildetem Neutralsalz, die zugegen ist. Bei den starken Basen,

die nahe ebensoweit dissoziiert sind, wie das bei der Reaktion entstehende Neutralsalz, bleibt α während des Reaktionsverlaufes konstant; denn in einem Gemisch zweier gleichioniger, gleich dissoziierter Elektrolyte ist die Dissoziation bei gleicher Gesamtkonzentration unabhängig vom Mengenverhältnis (S. 501) und letztere bleibt ja während der Reaktion konstant. Wenn wir also $k'\alpha = k$ setzen, so nimmt die obige Gleichung wieder die ursprüngliche Form an, die mit der Erfahrung übereinstimmte.

Ganz anders hingegen muss sich eine Basis verhalten, deren Dissoziationsgrad ein von dem des entstandenen Neutralsalzes sehr verschiedener, d. h. ein viel schwächerer ist, wie es bei Ammoniak und Ammoniumacetat der Fall ist. Dann wird infolge davon, dass während der Reaktion eine relativ grosse Anzahl Ammoniumionen entsteht, der Dissoziationszustand der Basis im Verlaufe der Reaktion sehr stark zurückgedrängt werden und demgemäss die Verseifungsgeschwindigkeit viel schneller abnehmen müssen, als es der Konzentrationsverminderung während der Reaktion entspricht, wie es tatsächlich oben gefunden worden ist; ebenso erklärt sich die hemmende Wirkung anfänglichen Zusatzes von Ammoniumacetat.

Es lässt sich nun sogar quantitativ aus der Verseifungskonstante von Kali die des Ammoniaks bei Gegenwart beliebiger Mengen von Ammoniumsalz in folgender Weise berechnen[1]). Die Verseifungskonstante des Kali beträgt bei 24,7° und einer Konzentration von $^1/_{40}$ normal 6,41 in dem früheren Maasssystem (sie ist übrigens, wie Theorie und Versuch lehrt, von der Konzentration fast unabhängig); die des Ammoniaks bei der gleichen Konzentration, mit oder ohne Gegenwart von Ammoniumsalzen, muss nach der Theorie um so viel kleiner sein, als es unter den betreffenden Umständen weniger dissoziiert ist wie Kali, von dem nach seinem Leitungsvermögen 97,2 Prozent in die Ionen gespalten sind. Nun beträgt, ebenfalls auf Grund des Leitungsvermögens (S. 364) berechnet, der Dissoziationsgrad von $^1/_{40}$ normalem Ammoniak 2,69 Prozent, und bei Gegenwart der Menge S eines binären Ammoniumsalzes, welches wir ohne merkliche Fehler bei den grossen Verdünnungen, um die es sich hier handelt, als völlig dissoziiert ansehen können, berechnet er sich aus folgenden Gleichungen, die sich durch zweimalige Anwendung der Dissoziationsisotherme, einmal auf das reine, sodann auf das mit Ammoniumsalz versetzte Ammoniak ergeben,

$$\left(\frac{0{,}0269}{40}\right)^2 = K\,\frac{1 - 0{,}0269}{40}$$

$$\frac{\alpha}{40}\left(\frac{\alpha}{40} + S\right) = K\,\frac{1-\alpha}{40};$$

darin bedeutet α den gesuchten Dissoziationsgrad und K die Dissoziationskonstante des Ammoniaks. Wir erhalten also die Verseifungsgeschwindigkeit k bei Gegenwart der Neutralsalzmenge S gleich

[1]) Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 2. 284 (1888).

$$k = \frac{\alpha}{0{,}972}\, 6{,}41$$

und für reines Ammoniak

$$k = \frac{0{,}0269}{0{,}972}\, 6{,}41 = 0{,}177.$$

In folgender Tabelle befinden sich nun einerseits die in der angegebenen Weise, anderseits die nach der von Arrhenius empirisch ermittelten Formel (S. 546) berechneten k-Werte, welche letzteren als der unmittelbare Ausdruck der direkten Beobachtung anzusehen sind.

S	α	k ber.	k beob.
0	2,69 %	0,177	0,156
0,00125	1,21	0,080	0,062
0,0050	0,71	0,047	0,039
0,0175	0,118	0,0078	0,0081
0,0250	0,082	0,0054	0,0062
0,0500	0,042	0,0028	0,0033

Wenn man bedenkt, dass der Berechnung der so sehr viel grössere Wert des Verseifungskoeffizienten von Kali zu Grunde liegt, so hat die Uebereinstimmung der beiden letzten Kolumnen in der Tat Ueberraschendes, und sie setzt es in Evidenz, dass mit grosser Annäherung tatsächlich unter sonst gleichen Umständen die Verseifungsgeschwindigkeit der Menge freier OH-Ionen proportional ist. Wir sind also bei jeder beliebigen Base im stande, aus ihrem Dissoziationsgrade die Verseifungsgeschwindigkeit zu berechnen.

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit gelöster Ester ist demgemäss ein Mittel zur Bestimmung der Mengen von Hydroxylionen, die in einer Lösung vorhanden sind. Von diesem Mittel machte Shields (S. 516) Gebrauch zur Bestimmung der Hydrolyse der Salze starker Basen. — Wie E. Koelichen zeigte, wird auch die Kondensation von Aceton zu Diacetonalkohol in wässeriger Lösung durch Hydroxylionen beschleunigt und es kann daher die messende Verfolgung dieser Reaktion ebenfalls als Mittel zu ihrer Bestimmung dienen (Zeitschr. physik. Chem. **33.** 129, 1900).

Aeusserst bemerkenswerte Ergebnisse hat die Untersuchung von Wijs (S. 503) geliefert, der die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch reines Wasser bestimmte. Dieser Vorgang verläuft offenbar folgendermassen. Denkt man sich den Ester in reines Wasser gebracht, so wird infolge der verseifenden Wirkung der Hydroxylionen Essigsäure und Methylalkohol gebildet werden:

$$CH_3CO_2CH_3 + \overline{OH} = CH_3\overline{C}OO + CH_3OH;$$

es wird also die Zahl der Hydroxylionen abnehmen und die der Wasserstoffionen wachsen. Nun besitzen aber auch die Wasserstoffionen die Fähigkeit der Verseifung (S. 540), wenn auch in bedeutend geringerem Maasse, als die Hydroxylionen; der Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit durch Säuren und Alkalien lehrt nämlich, dass jene ungefähr 1400mal so langsam verseifen, wie letztere. Somit führen

diese Erwägungen zu dem Resultate, dass anfänglich die Verseifungsgeschwindigkeit von in reinem Wasser gelöstem Methylacetat wegen Abnahme der Hydroxylionen schnell abnehmen muss, dass sie später aber, nachdem viel Essigsäure gebildet und das Wasser demgemäss stark sauer geworden ist, wieder ansteigen wird, weil die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen dann einen grossen Betrag erreicht. Es muss also ein Minimum der Verseifungsgeschwindigkeit geben, dessen Lage folgende Rechnung ergibt.

Denken wir uns den Versuch so geleitet, dass die Konzentration des Esters konstant erhalten wird, so beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [OH] + k_2 [H], \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

worin k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten der Verseifung durch Hydroxyl- bezw. Wasserstoffionen bedeuten, und zwar für die betreffende konstant erhaltene Konzentration des Esters.

Die Gleichung (S. 503)

$$[H][OH] = c_0^2$$

liefert differenziert

$$[H]\frac{d[OH]}{dt} + [OH]\frac{d[H]}{dt} = 0. \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Um die Lage des Minimums zu finden, haben wir Gleichung (1) nochmals nach t zu differenzieren und gleich Null zu setzen:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = k_1 \frac{d[OH]}{dt} + k_2 \frac{d[H]}{dt} = 0. \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Gleichung (3) ist aber erfüllt, wie der Vergleich mit (2) lehrt, wenn

$$[H] : [OH] = k_1 : k_2$$

ist, wodurch die Lage des Minimums bestimmt ist; da Hydroxylionen 1400mal schneller verseifen als Wasserstoffionen, so muss es in dem Zeitpunkte eintreten, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen 1400mal so gross geworden ist, als die der Hydroxylionen; auch lässt sich leicht berechnen, dass die Minimumsgeschwindigkeit 18,6mal kleiner ist, als die Anfangsgeschwindigkeit.

Zur experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit des Esters durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit messend verfolgt; tatsächlich zeigte sich im Sinne der Theorie; dass die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich abnahm, ein Minimum erreichte, um dann wieder anzusteigen. — Für die Berechnung der elektrolytischen Dissoziation des Wassers ist gerade die Minimumsgeschwindigkeit am günstigsten, und so sind die S. 503 angegebenen Werte gefunden, indem aus der tatsächlich beobachteten Geschwindigkeit die Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxylionen berechnet wurden. — Die oben eingeführte Bedingung, dass die Konzentration des Esters konstant bleibt, erledigt sich sehr leicht dadurch, dass die in dem untersuchten Anfangsstadium der Reaktion umgesetzten Mengen des Esters nur einen minimalen Prozentsatz seiner Gesamtmenge ausmachen.

Weitere bimolekulare Reaktionen. Einen der Verseifung der Ester ziemlich analogen Vorgang hat van't Hoff[1]) in der Einwirkung von Natron auf monochloressigsaures Natron gefunden, welche unter Bildung von glykolsaurem Natron und Chlornatrium so gut wie vollständig vor sich geht.

$$C_2H_2ClO_2Na + NaOH = C_2H_3O_3Na + NaCl$$

oder im Sinne der neueren Auffassung

[1]) Études S. 19; deutsche Aufl. S. 15.

$$C_2H_2ClO_2 + \overline{OH} = C_2H_3O_3 + \overline{Cl}.$$

Beide Auffassungen führen in diesem Falle zu dem Resultate, dass der Umsatz nach der für bimolekulare Reaktionen gültigen Formel verlaufen muss; tatsächlich ergaben denn auch die Messungen eine befriedigende Konstanz des Reaktionskoeffizienten, welcher bei 100° 0,0128 und bei 70° nur mehr 0,000822 betrug. Jedoch nur die zweite Auffassung lässt voraussehen, dass auch hier bei Anwendung verschiedener Basen unabhängig von der Natur ihres positiven Radikals allein der Dissoziationsgrad massgebend sein, dass bei schwachen die Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten aufhören wird u. s. w. Die experimentelle Prüfung dieser Forderungen der Theorie steht noch aus.

Die von P. Henry[1]) untersuchte Einwirkung von Basen auf Laktone, welche zur Bildung des Salzes der betreffenden Oxysäure führt, muss ebenfalls mit einer der Menge Hydroxylionen, d. h. der Stärke der Basis proportionalen Geschwindigkeit erfolgen, was die Beobachtung durchaus bestätigte.

Ferner sei die Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrat erwähnt, die nach der Formel

$$C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5NO_3 + AgJ$$

verläuft und von V. Chiminello[2]) in alkoholischer Lösung studiert wurde.

Tri- und höhermolekulare Reaktionen. Wenn die drei Molekülgattungen, die bei einer trimolekularen Reaktion aus dem Systeme verschwinden, in äquivalenten Verhältnissen zugegen sind, so ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

oder mit Berücksichtigung, dass für $t = 0$ auch $x = 0$:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}.$$

Beispiele für diesen Fall sind erst in neuerer Zeit in der Einwirkung von Eisenchlorid auf Zinnchlorür

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

von A. A. Noyes[3]) gefunden worden. Es erwies sich als nützlich, um sekundäre Störungen zu vermeiden, etwas von den Reaktionsprodukten (Zinnchlorid und Eisenchlorür) hinzuzusetzen.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **10.** 96 (1892).
[2]) Gazz. chim. **25.** [2] 410 (1896).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **16.** 546 (1895).

0,025 — norm. $SnCl_2$. 0,025 — norm. $FeCl_3$.
0,025 — norm. $SnCl_4$. 0,025 — norm. $FeCl_2$.

	x	$a - x$	k
2,5	0,00351	0,02149	113
3	0,00388	0,02112	107
6	0,00663	0,01837	114
11	0,00946	0,01554	116
15	0,01106	0,01394	118
18	0,01187	0,01313	117
30	0,01440	0,01060	122
60	0,01716	0,00784	122

Ebenso ist nach A. A. Noyes und R. S. Wason[1]) die Reduktion von Kaliumchlorat durch Eisenchlorür in saurer Lösung eine trimolekulare Reaktion; dasselbe gilt für die Reduktion von Silbersalzen durch Natriumformiat[2]).

Ferner ist es W. Judson und J. W. Walker[3]) gelungen, auch für eine quadrimolekulare Reaktion ein gutes Beispiel in der Einwirkung von Bromsäure auf Bromwasserstoff aufzufinden; wahrscheinlich verläuft sie (vgl. auch den Abschnitt w. u. „Komplikationen des Reaktionsverlaufes") nach der Formel

$$2\overset{+}{H} + \overset{-}{Br} + \overset{-}{BrO_3} = HBrO + HBrO_2.$$

Schliesslich verläuft nach Donnan und Rossignol[4]) die Reaktion

$$2\,KJ + 2\,K_3Fe(CN)_6 = 2\,K_4Fe(CN)_6 + J_2$$

in neutralen Lösungen quinquimolekular, indem wahrscheinlich der für den Fortschritt dieses Prozesses massgebende Vorgang durch die Formel

$$2\,\overset{-}{Fe}(\overset{-}{CN})_6 + 3\,\overset{-}{J} = 2\,\overset{---}{Fe}(\overset{-}{CN})_6 + \overset{-}{J_3}$$

gegeben ist.

Dass übrigens trimolekulare Reaktionen und noch viel mehr solche höherer Ordnung sehr selten sind, erklärt sich sehr gut aus den S. 427 angestellten kinetischen Betrachtungen[5]); die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Zusammentreffens mehrerer Moleküle ist ungeheuer klein, die Geschwindigkeiten polymolekularer Reaktionen können daher nur unter ganz aussergewöhnlichen Bedingungen erheblich sein. Nach dieser von der Erfahrung vollkommen bestätigten Auffassung werden also scheinbar hochmolekulare Reaktionen in Wirklichkeit auf dem Wege einfacherer (uni-, bi-, schon sehr selten trimolekularer) Zwischenreaktionen, d. h. stufenweise, sich abspielen.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **22.** 210 (1897).
[2]) A. A. Noyes u. G. Cottle, ibid. **27.** 579 (1898).
[3]) Journ. Chem. Soc. 1898, S. 410.
[4]) Trans. chem. Soc. **83.** 703 (1903).
[5]) Vgl. auch van't Hoff, Chemische Dynamik, S. 197. Braunschweig 1898.

Hierfür hat eine Untersuchung von O. Knoblauch[1]) über die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester mehrbasischer Säuren ein schönes Beispiel erbracht. Bezeichnen wir mit R″ das Radikal einer zweibasischen Säure, so wird ihr Aethylester durch Natronlauge nach der Gleichung

$$R''(C_2H_5)_2 + 2\,NaOH = R''Na_2 + 2\,C_2H_5OH$$

verseift; es zeigte sich aber bei Untersuchung des Reaktionsverlaufs, dass es sich hier keineswegs um eine trimolekulare Reaktion handelt, dass vielmehr der Vorgang in den beiden Stufen

1. $R''(C_2H_5)_2 + NaOH = R''(C_2H_5)Na + C_2H_5OH$
2. $R''(C_2H_5)Na + NaOH = R''Na_2 + C_2H_5OH$

sich abspielt, es sich somit um zwei nacheinander erfolgende bimolekulare Reaktionen handelt. Bei der rechnerischen Behandlung des Vorgangs ist dementsprechend auf die letzten beiden Gleichungen das Massenwirkungsgesetz anzuwenden, d. h. es ist für jede der beiden obigen so gut wie vollständig verlaufenden Reaktionen eine besondere Geschwindigkeitskonstante einzuführen.

Bei dieser Gelegenheit sei auf einen prinzipiellen Unterschied zwischen den Formeln der chemischen Statik und denjenigen der chemischen Kinetik aufmerksam gemacht; nur die letzteren können über den Mechanismus der Reaktion Aufschluss geben, während die Formeln der chemischen Statik ganz unabhängig davon sind, auf welchem der verschiedenen möglichen Wege das Gleichgewicht sich hergestellt hat. Man überzeugt sich z. B. leicht, dass die Formeln für das Gleichgewicht der oben besprochenen Reaktion dieselben sind, gleichgültig, ob der Ester der mehrbasischen Säure sich direkt oder stufenweise gebildet hat, während der Reaktionsverlauf in diesen beiden Fällen ganz verschieden sein muss.

Ein trimolekularer Reaktionsverlauf war auch bei der allmählichen Vereinigung gasförmigen Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser zu erwarten, welche unter gleichzeitigem Zusammentritt dreier Moleküle und, wie van't Hoff (Études S. 52; vgl. auch V. Meyer, Lieb. Ann. **269.** 49, 1892) entdeckt hat, bei 440° mit messend zu verfolgender Geschwindigkeit vor sich geht. Eine birnförmige, in ein enges Glasrohr auslaufende Röhre wurde mit Knallgas beschickt und tagelang im Dampfe siedenden Schwefels auf 440° erhalten. Das enge Rohr, in welches die Birne auslief, bildete gleichzeitig ein geschlossenes, vom Knallgase durch einen Quecksilberindex geschiedenes und mit Luft erfülltes Manometer. Es liess sich eine allmähliche Abnahme des Druckes im Innern der Birne konstatieren, welche durch Bildung von Wasser hervorgerufen war.

Zeit in Stunden	Knallgasmenge
0	1,000
6	0,974
20	0,931
34	0,902
47	0,881
61	0,863

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **26.** 96 (1898).

Der Reaktionsverlauf ist jedoch nicht der von der Theorie geforderte, indem die Berechnung des Reaktionskoeffizienten keine konstanten Zahlen gibt. Es lag dies, wie neuerdings Bodenstein (Zeitschr. physik. Chem. **29**. 665, 1899) zeigte, hauptsächlich an dem starken, aber unregelmässigen katalytischen Einfluss der Glaswände des Reaktionsgefässes. Als Bodenstein Porzellangefässe anwandte, ergab sich ein durchaus regelmässiger und zwar trimolekularer Reaktionsverlauf. Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich der Grösse der Porzellanoberfläche nahe proportional, womit erwiesen ist, dass die Wasserbildung nicht im Innern des Gases, sondern lediglich an der Oberfläche katalytisch sich vollzieht. Erst bei höheren Temperaturen findet auch im Innern, d. h. ohne katalytische Beschleunigung, Wasserbildung statt.

Verlauf und Mechanismus einer Reaktion. Im vorhergehenden sahen wir, dass je nach der Zahl von Molekülgattungen, die in dem betrachteten homogenen System im Verlaufe der Reaktion eine erhebliche Aenderung erleiden, letzterer ein charakteristisch verschiedener ist; es lehrt dies deutlich die Nebeneinanderstellung der Formeln, die bei äquivalenter Menge der reagierenden Bestandteile zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten dienen; er ist nämlich

für unimolekulare Reaktionen durch den Ausdruck $\frac{1}{t} ln \frac{a}{a-x}$

„ bimolekulare „ „ „ „ $\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$

„ trimolekulare „ „ „ „ $\frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$ u. s. w.

gegeben, und die Ausdrücke sind unter sich so verschieden, dass, wenn der Verlauf der Reaktion bei Anwendung einer der obigen Formeln einen konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten liefert, dies bei Anwendung eines der anderen Ausdrücke durchaus nicht der Fall ist. Man erkennt dies auch deutlich aus folgendem: wenn wir x gleich $\frac{a}{2}$ setzen, d. h. die Zeit berechnen, deren es zur Umwandlung der halben des Umsatzes fähigen Substanzmenge bedarf, so ergibt sich diese im ersten Falle unabhängig von der ursprünglich angewendeten Konzentration a, im zweiten Falle ist sie derselben umgekehrt, im dritten Falle dem Quadrate derselben und allgemein bei einer n-molekularen Reaktion der $(n-1)$ten Potenz derselben umgekehrt proportional. Also kann man die Frage, wieviel Molekülgattungen an der Reaktion teilnehmen, einfach in der Weise entscheiden, dass man von einem äquivalenten Mengenverhältnis der reagierenden Substanzen ausgeht und in zwei Versuchen, in denen die Konzentration variiert wird, die zum Aufbrauch der Hälfte von reaktionsfähiger Substanz erforderliche Zeit ermittelt.

Das Verdienst, auf die Möglichkeit hingewiesen zu haben, aus dem Reaktionsverlauf einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu erlangen, gebührt van't Hoff, der in seiner berühmten, im vorhergehenden wiederholt zitierten Schrift „Études de dynamique chimique“ (1884) bereits einige Anwendungen davon gemacht hat.

Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff zerfallen bei höherer Temperatur vollständig in ihre Elemente, und man wäre geneigt, den Reaktionsverlauf als in der Weise

$$4AsH_3 = As_4 + 6H_2$$
$$4PH_3 = P_4 + 6H_2$$

vor sich gehend zu betrachten, wonach ein Zusammenstoss von je vier Molekülen der beiden Gase zum Umsatze erforderlich sein würde. Hiernach müsste die Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten nach der für quadrimolekulare Reaktionen gültigen Formel konstante Werte liefern.

Die messende Verfolgung der allmählichen Umwandlung der Gase geschah in beiden Fällen durch Bestimmung der damit verbundenen Aenderung des Druckes, welcher nach Beendigung der Reaktion im Verhältnisse 2 : 3 zugenommen. Bei Arsenwasserstoff ergaben sich bei einer Temperatur von 310° (siedendes Diphenylamin) folgende Druckwerte P in mm Hg, entsprechend den daneben stehenden Zeiten (Stunden):

t	P	$\frac{1}{t} \log \frac{P_0}{3P_0 - 2P}$	$\frac{1}{t}\left[\left(\frac{P_0^3}{3P_0 - 2P}\right)^2 - 1\right]$
0	784,84	—	—
3	878,5	0,03948	0,422
4	904,05	0,03931	0,491
5	928,02	0,03943	0,581
6	949,38	0,03931	0,683
7	969,08	0,03933	0,814
8	987,19	0,03935	0,975

Wenn die Reaktion tatsächlich eine quadrimolekulare wäre, so müsste der in der letzten Kolumne berechnete Ausdruck konstant sein, was aber durchaus nicht der Fall ist; hingegen ist der unter der Annahme, dass die Reaktion unimolekular verläuft, berechnete und in der dritten Kolumne verzeichnete Ausdruck den denkbar kleinsten Schwankungen unterworfen. Es dürfte dies sehr bemerkenswerte Ergebnis wohl dahin zu deuten sein, dass die Zersetzung in der Weise vor sich geht, dass jedes Arsenwasserstoffmolekül für sich in die Atome zerfällt, und dass hierauf je zwei Wasserstoffatome sich zu dem Wasserstoffmolekül und eine uns unbekannte Anzahl von Arsenatomen sich zu dem Molekül des festen Arsens vereinigen, welches sich während der Reaktion abscheidet. Dieselben Resultate ergaben sich auch für den Zerfall des Phosphorwasserstoffes, welcher bei 440° (siedender Schwefel) in sonst gleicher Weise untersucht wurde.

Wie van't Hoff[1]) hervorhebt, beweist der langsame Gang einer derartigen unimolekularen Reaktion, wie die Zersetzung des Arsen-

[1]) Chem. Dynamik, S. 187. Braunschweig 1898.

wasserstoffs oder Phosphorwasserstoffs, dass nicht alle Moleküle eines Gases sich im selben Zustande befinden; denn sonst würden sie offenbar gar nicht oder alle gleichzeitig zerfallen. Es spricht das Vorkommen aller Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeit sehr zu Gunsten der kinetischen Betrachtungen, speziell der Maxwellschen Anschauung (S. 215), wonach die Temperaturen der einzelnen Gasmoleküle um einen Mittelwert schwanken.

Häufig verläuft eine Reaktion zu Beginn einfach und glatt und wird erst im weiteren Verlaufe, nachdem die entstandene Menge der Reaktionsprodukte einen merklichen Betrag erreicht hat, durch Nebenreaktionen gestört. In diesem Falle kann man aus der Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der anfänglichen Konzentration der reagierenden Substanzen einen Schluss auf die Molekülzahl dieser letzteren ziehen. Bei äquivalenter Konzentration c der reagierenden Bestandteile ist nämlich die Anfangsgeschwindigkeit

$$v = kc^n,$$

wenn n Moleküle miteinander reagieren; beobachtet man nun die Anfangsgeschwindigkeit v_1 und v_2 bei zwei verschiedenen Konzentrationen c_1 und c_2, so wird

$$n = ln \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{c_2}{c_1}.$$

Man kann, da die Anfangsgeschwindigkeit schwierig direkt zu ermitteln ist, allerdings auf diesem Wege nur angenäherte Resultate erhalten, die jedoch, da n in allen Fällen eine ganze Zahl darstellt, meistens zur Entscheidung ausreichen werden. So fand van't Hoff[1]) in der Einwirkung von Brom auf Fumarsäure in verdünnter wässeriger Lösung eine Reaktion, die nur in ihrem Anfangsstadium glattauf zur Bildung von Dibrombernsteinsäure führt,

$$n = 1{,}87 \text{ (anstatt 2)},$$

ein Wert, der dem erwarteten genügend nahe kommt.

Weitere Anwendungen dieser wichtigen Methode finden sich bei van't Hoff (Chem. Dynamik, S. 193), Nernst und Hohmann (Zeitschr. physik. Chem. **11.** 375, 1893), A. A. Noyes (ibid. **18.** 118, 1895). — In praxi verfährt man übrigens, wie ich in der oben erwähnten Arbeit mit Hohmann gezeigt habe, genauer so, dass man für das Anfangsstadium die Ausdrücke

$$\frac{1}{t} ln \frac{a}{a-x}, \quad \frac{1}{t} \frac{x}{a-x}, \quad \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2}, \text{ etc.}$$

berechnet, und zusieht, ob sie vom Volum des Reaktionsgemisches unabhängig oder umgekehrt proportional der ersten Potenz oder umgekehrt proportional der zweiten Potenz etc. sind.

Nach dem früher wiederholt Betonten bedarf es wohl kaum noch eines besonderen Hinweises, dass man auf keinem der angedeuteten Wege zu einem Aufschluss über die Frage gelangt, ob sich eine im grossen Ueberschuss zugegen befindliche Molekülgattung, z. B. das

[1]) Études S. 89.

Lösungsmittel, an der fraglichen Reaktion beteiligt oder nicht; es liegt hier der Fall vor ähnlich wie früher (S. 271 und 457), wo wir konstatierten, dass Hydratisierung gelöster Substanzen ohne Einfluss auf ihre Gefrierpunktserniedrigungen sind.

Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution. Das Prinzip der intramolekularen Reaktion (S. 290) beruhte auf der Untersuchung der Leichtigkeit, mit welcher Abspaltungsprodukte von der betreffenden Verbindung gebildet wurden und ist wiederholt speziell bei stereochemischen Fragen zur Anwendung gekommen (S. 298 und 299). Wir haben nunmehr die Methoden kennen gelernt, wie der zweifellos etwas vage Begriff der „Leichtigkeit" durch eine wohl definierte und zahlenmässig ausdrückbare Grösse, nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit, zu ersetzen ist. Die praktische Anwendung dieser Erkenntnis ist noch grossenteils Sache der Zukunft; doch ist sie bereits mehrfach mit guten Ergebnissen erfolgt.

Es erkannte z. B. Evans[1]) einen Zusammenhang zwischen der stereochemischen Konstitution der Chlorhydrine und der Geschwindigkeit, mit welcher sie Chlorwasserstoff im Sinne der Gleichung

$$R\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} + KOH = KCl + H_2O + R:O$$

abspalten; der Fortschritt der in verdünnter Lösung sich abspielenden Reaktion wurde durch Titration des entstandenen Chlorkaliums ermittelt. Bei Diskussion seiner Zahlen geht Evans von der Ansicht aus, dass der Abstand zwischen Hydroxyl und Chlor im Molekül für die Geschwindigkeit der Oxydbildung massgebend sein, dass letztere nämlich umso grösser sein muss, je näher diese beiden Radikale aneinander gelagert sind. Der Raum gestattet nicht ein weiteres Eingehen auf die gewonnenen Schlussfolgerungen über die Konstitution der sieben untersuchten Chlorhydrine.

Von weiteren ähnlichen Anwendungen der chemischen Kinetik, die offenbar noch reiche Ausbeute für die Frage nach dem Mechanismus chemischer Prozesse versprechen, sei noch hingewiesen auf die wichtigen Arbeiten von A. Hantzsch (Zeitschr. physik. Chem. **18.** 509, 1894) und besonders auf H. Goldschmidts Untersuchung der Bildung der Amidoazoverbindungen (Goldschmidt und Reinders, Ber. deutsch. chem. Ges. **29.** 1369 u. 1899, 1896), der Azofarbstoffe (Goldschmidt und Merz, Ber. deutsch. chem. Ges. **30.** 670, 1897, Goldschmidt und Buss, ibid. 2075, Goldschmidt und Bürckle, ibid. **32.** 355, 1899) und des Anilids (Goldschmidt und Wachs, Zeitschr. physik. Chem. **24.** 353, 1897). — Von Untersuchungen, die die Frage nach der Beziehung zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit betreffen, seien erwähnt Conrad und Brückner, Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten (Zeitschr. physik. Chem. **3.** 450, **4.** 273, 450, **5.** 289, **7.** 274, 283, 1889—91). — Wildermann, Ueber die Geschwindigkeit der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe (ibid. **8.** 661, 1891). — H. Goldschmidt, Ueber die Esterbildung (Ber. deutsch. chem. Ges. **28.** 3218, **29.** 2208,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **7.** 337 (1891).

1896); vgl. hierzu auch Donnan, ibid. 2422, und Kellas, Zeitschr. physik. Chem. **24.** 221 (1897).

Katalyse[1]). Im vorausgehenden waren wir schon wiederholt, besonders bei Besprechung der Zersetzung von Estern und der Inversion des Rohrzuckers, der auffallenden Tatsache begegnet, dass viele Reaktionen bei Gegenwart von manchen Stoffen, besonders Säuren, mit einer bedeutend erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit vor sich gehen. Nach Berzelius bezeichnet man diese Erscheinung als Katalyse; man versteht darunter allgemein die durch die Anwesenheit gewisser Stoffe, die an dem Vorgang nicht teilnehmen, bewirkte Erhöhung der Geschwindigkeit einer Reaktion, die auch ohne dieselben vor sich gehen würde. Säuren und Basen scheinen bei allen unter Wasseraufnahme oder -abspaltung vor sich gehenden Reaktionen katalytisch zu wirken, und zwar ist ihre Wirkung proportional der Konzentration der Wasserstoff- bezw. Hydroxylionen. Eine der am längsten bekannten und technisch wichtigsten Katalysen ist die Beschleunigung, welche die Oxydation des Schwefeldioxyds durch Sauerstoff zu Schwefelsäure bei Gegenwart von Stickstoffoxyden erfährt. Ein anderes bekanntes Beispiel einer Katalyse ist die ausserordentliche Erhöhung der Geschwindigkeit der Verbrennung von Wasserstoff und von Schwefeldioxyd bei Gegenwart von fein verteiltem Platin. Endlich seien noch erwähnt die interessanten Versuche von Dixon[2]) und Baker[3]), welche zu dem Ergebnis führten, dass eine grosse Anzahl von Gasreaktionen, wie die Verbrennung von Kohlenoxyd, die Dissoziation des Salmiakdampfes, die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Schwermetallsalze, bei Abwesenheit von Wasserdampf vollständig ausbleiben.

Es gibt aber auch eine „negative" Katalyse, d. h. eine Verlangsamung einer Reaktion durch einen Zusatz. Ein sehr auffälliges Beispiel hierfür liefert eine Untersuchung von Bigelow[4]). Derselbe zeigte, dass die Oxydation des Natriumsulfits durch Sauerstoff schon durch sehr geringe Zusätze organischer Substanzen, wie Mannit, Benzylalkohol, Benzaldehyd, in so hohem Grade verlangsamt wird, dass sie praktisch vollständig zum Stillstand kommt. Die Verlangsamung ist so enorm gross, dass sie z. B. in Lösungen von Mannit von der Konzentration $\frac{1}{160000}$ normal noch deutlich wahrnehmbar war.

Ein Katalysator kann natürlich nicht die Affinität eines Vorgangs beeinflussen. Denn das würde dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen, nach welchem bekanntlich die durch die

---

[1]) Einen Ueberblick über die katalytischen Erscheinungen gibt Ostwald in einem Vortrag auf der Hamburger Naturforscherversammlung, Zeitschr. f. Elektrochemie **7.** 995 (1891).

[2]) Trans. Roy. Soc. **175.** 617 (1884); Journ. Chem. Soc. **49.** 94 u. 384 (1886).

[3]) Journ. Chem. Soc. 1894, 603—610.

[4]) Zeitschr. physik. Chem. **26.** 493 (1898).

maximale Arbeit messbare Affinität bei einem isothermen Vorgang nur vom Anfangs- und Endzustand abhängt. Die Wirkung eines Katalysators erstreckt sich also nicht auf die treibende Kraft einer Reaktion, sondern auf den ihrem Fortschreiten entgegenwirkenden Widerstand, wie schon früh[1]) erkannt wurde.

Da der Katalysator an der Reaktion selbst nicht teilnimmt, so wird durch seine Gegenwart die Gleichgewichtskonstante nicht verändert. Diese ist nun nach dem früheren (S. 433) gleich dem Verhältnis, in dem die beiden Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit für den Vorgang in der einen und der anderen Richtung zueinander stehen. Ein Katalysator muss also immer auch die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion verändern. Wird z. B. durch irgend einen Zusatz die Bildungsgeschwindigkeit eines Stoffes erhöht, so muss durch den gleichen Zusatz auch seine Zersetzungsgeschwindigkeit zunehmen. Ein Beispiel dafür ist die bekannte Tatsache, dass bei Gegenwart von Säuren sowohl die Bildung als die Verseifung von Estern mit erhöhter Geschwindigkeit vor sich geht. Auch die Beobachtung von Baker, dass bei Abwesenheit von Wasserdampf einerseits gasförmiges Chlorammonium sich nicht dissoziiert, andrerseits trockenes Ammoniak sich nicht mit Chlorwasserstoff verbindet, erklärt sich von diesem Gesichtspunkt.

Eine allgemeine Theorie der katalytischen Erscheinungen existiert zur Zeit nicht. Man hat zur Erklärung derselben sehr häufig die Entstehung von Zwischenprodukten herangezogen, die aus dem Katalysator und der reagierenden Substanz entstehen. Diese Zwischenprodukte, deren Existenz in vielen Fällen nachgewiesen wurde, sollten dann weiterhin zerfallen in den Katalysator und das Reaktionsprodukt. So hat man in dem Prozess der Schwefelsäuredarstellung die Wirkung der Stickstoffoxyde dadurch zu erklären gesucht, dass man annahm, aus dem Gemenge von Schwefeldioxyd, Stickstoffoxyden und Luft entstehe zunächst Nitroschwefelsäure $SO_2 \begin{matrix} -OH \\ -NO_2 \end{matrix}$, welche dann durch Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure zersetzt werde. Wenn die Geschwindigkeiten derartiger Zwischenreaktionen grösser sind als die Geschwindigkeit des gesamten Umsatzes, so lassen sich derartige Erklärungsversuche durchführen; ein sicherer Beweis für diese Theorie der Katalyse ist bisher nur in wenigen Fällen erbracht, in vielen Fällen jedoch erscheint sie recht plausibel. Keinesfalls aber dürfte es möglich sein, alle katalytischen Vorgänge von diesem Gesichtspunkt aus zu deuten.

Bei den Katalysen in heterogenen Systemen, namentlich bei der Beschleunigung der Gasreaktionen durch Platin, ist es sehr wahrscheinlich, dass sie mit der Lösung der Gase im Metall in Zusammenhang stehen.

Die kolloidalen Metalllösungen wirken nach den Beobachtungen

---

[1]) Vgl. z. B. Helmholtz, Erhaltung der Kraft S. 25.

von Bredig[1]) ebenso wie das Metall selbst. Die Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ist noch in einer Verdünnung der kolloidalen Platinlösung von $\frac{1}{70\,000\,000}$ Mol im Liter merklich. Durch ihre katalytische Wirksamkeit erinnert eine kolloidale Platinlösung in vieler Hinsicht an organische Fermente, weshalb Bredig sie ein „anorganisches Ferment" nannte. Besonders auffallend tritt diese Analogie hervor in der Veränderung ihrer Wirksamkeit mit der Zeit, der Temperatur und der Möglichkeit, sie durch Stoffe, die den Organismen gegenüber sich als starke Gifte erweisen, wie Schwefelwasserstoff, Blausäure etc. ebenfalls zu „vergiften", d. h. unwirksam zu machen.

Autokatalyse. Eine katalytische Wirkung der Säure liegt auch bei dem Uebergang von Oxysäuren in Laktone vor, dessen Geschwindigkeit von Hjelt[2]), und besonders mit Rücksicht auf die Katalyse von Henry (S. 550) und Collan[3]) untersucht worden ist. So verwandelt sich z. B. γ-Oxyvaleriansäure in wässeriger Lösung unter Wasserabgabe in Valerolakton und wie in der Regel bei derartigen Vorgängen wirkt die Gegenwart einer fremden Säure beschleunigend auf den Vorgang ein; das katalytisch eigentlich Wirksame sind natürlich die freien Wasserstoffionen. Nun ist die Säure selber aber teilweise elektrolytisch dissoziiert, d. h. in einer Lösung von Oxyvaleriansäure sind bereits ohne Zusatz einer fremden Säure freie Wasserstoffionen enthalten, und es drängt sich sofort die Vermutung auf, dass auch diese katalytisch wirken müssen, d. h. dass die Säure sich „autokatalysiert"[4]). Diese Vermutung ist leicht experimentell zu prüfen. Setzt man zu der Säure ein aus ihr gebildetes Neutralsalz, so geht nach den Dissoziationsgesetzen die Dissoziation zurück, d. h. die Anzahl der freien H-Ionen verringert sich sehr bedeutend. Zusatz des Natriumsalzes z. B. muss demgemäss die Umwandlung der Säure in das Lakton ausserordentlich stark verlangsamen. Tatsächlich behielt die Säure denn auch bei Gegenwart ihres Natriumsalzes ihren Titer tagelang fast unverändert. Eine weitere, ebenfalls durch das Experiment völlig bestätigte Folgerung aus dieser Annahme ist die, dass die Umwandlung der Säure in das Lakton nicht der für unimolekulare Reaktionen gültigen Gleichung gemäss erfolgt, sondern dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt der Konzentrationen der nicht dissoziierten Säure und der Wasserstoffionen in jedem Augenblick proportional zu setzen ist. Auch diese Erscheinungen, wie so viele andere der chemischen Kinetik, wo es sich um die Einwirkung von Elektrolyten handelt, würden unerklärlich sein,

---

[1]) Anorganische Fermente. Leipzig 1900. — Zeitschr. f. physik. Chem. **31.** 258 (1899).

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **24.** 1236 (1891).

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **10.** 130 (1892).

[4]) Ostwald, Sächs. Akad. Ber. 1890, S. 189.

wenn nicht die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation sie uns als geradezu selbstverständliche Forderungen erkennen liesse.

Verlauf unvollständiger Reaktionen. Es seien nun schliesslich noch dem allgemeinen Falle einige Worte gewidmet, dass eine Reaktion Halt macht, bevor der weitaus grösste Teil des möglichen Umsatzes erfolgt ist. Dies findet statt bei der Esterbildung (S. 446); mischt man z. B. ein Mol Alkohol und ein Mol Essigsäure, so gelangt die gegenseitige Einwirkung zum Stillstande, nachdem $^2/_3$ der in maximo möglichen Estermenge sich gebildet hat. Die Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit t, wo die gebildete Estermenge x beträgt, ist hier gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 - k'x^2,$$

worin k und k' die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten. Führen wir in obige Gleichung den aus dem Gleichgewichtszustande des Systems ermittelten Wert des Verhältnisses beider

$$\frac{k}{k'} = 4$$

ein, so ergibt sich durch Integration[1]):

$$\frac{4}{3}\left(k-k'\right) = \frac{1}{t}\log\frac{2-x}{2-3x}.$$

Die Geschwindigkeit der Esterbildung unter den obigen Bedingungen ist von Berthelot und Péan de St. Gilles bei Zimmertemperatur gemessen worden.

t	x beob.	x ber.
0 Tage	0,000	0,000
10 „	0,087	0,054
19 „	0,121	0,098
41 „	0,200	0,190
64 „	0,250	0,267
103 „	0,345.	0,365
187 „	0,421	0,429
167 „	0,474	0,472
190 „	0,496	0,499
∞ „	0,677	0,667

Die in der dritten Kolumne berechneten Werte[2]) von x folgen aus der theoretischen Formel, wenn man darin

---

[1]) Bezüglich der Ausführung solcher Rechnungen vgl. z. B. Nernst und Schönflies, Einführung in die math. Behandl. der Naturwissenschaften. II. Aufl. S. 144 ff. München 1898.

[2]) Guldberg u. Waage, J. pr. Chem. [2] **19.** 69 (1879); Ostwalds Klassiker Nr. 104.

$$\frac{4}{3}\left(k-k'\right)=0{,}00575$$

annimmt. Ausser zu Beginn des Versuches, wo störende Nebenwirkungen vorhanden zu sein schienen, ist die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung eine durchaus gute. Wir werden am Schlusse des Kapitels noch einmal auf diese Rechnung zurückkommen.

Setzt man zu einer konzentrierten Lösung von Wasser in Alkohol eine kleine Menge Säure, so kann man die Konzentration des Wassers und des Alkohols als konstant ansehen, und es folgt demgemäss für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)-k_2x,$$

wenn a die zugesetzte Säuremenge, x die zur Zeit t gebildete Estermenge bedeutet. Dieselbe Gleichung gilt natürlich, wenn man zum Alkohol-Wassergemisch eine kleine Menge Ester zusetzt, und unter a die zugesetzte, unter x die zur Zeit t zersetzte Estermenge versteht; nur geht dann die Reaktion in entgegengesetzter Richtung vor sich. Führen wir in vorstehende Gleichung die Gleichgewichtskonstante

$$K=\frac{k_1}{k_2}$$

ein und integrieren, so wird

$$k_1+k_2=\frac{1}{t}\,ln\,\frac{Ka}{Ka+(1+K)x}.$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung ist durch eine grosse Anzahl Versuche von W. Kistiakowsky [1]) geprüft und insbesondere auch der wichtige Nachweis erbracht worden, dass man für k_1+k_2 dieselben Werte erhält, gleichgültig, ob man sie aus der Bildung oder aus dem Zerfalle des Esters bestimmt.

Die Gleichgewichtsbedingung ist

$$K=\frac{x_0}{a-x_0}$$

und in obenstehende Gleichung eingesetzt wird

$$k_1+k_2=\frac{1}{t}\,ln\,\frac{a-x_0}{a-x_0-x}.$$

Die nachfolgenden Tabellen beziehen sich auf die Bildung und Zersetzung des Ameisensäuremethylesters bei 25°; das Alkoholwassergemisch enthielt 43,9 Prozent Alkohol. Zur Beschleunigung der Reaktion war eine kleine, lediglich katalytisch wirksame Menge Salzsäure zugesetzt.

---

[1]) Wied. Beibl. 1891, S. 295; Chemische Umwandlung in homogenen Gebilden. Petersburg 1895. Vgl. auch O. Knoblauch, Zeitschr. physik. Chem. **22.** 268 (1897).

Bildung des Esters.

t	$a - x_0 - x$	$k_1 + k_2$
0	13,74	—
60	10,75	176
100	9,14	177
210	5,92	174

Zersetzung des Esters.

t	$a - x_0 - x$	$k_1 + k_2$
0	19,83	—
40	16,91	173
60	15,54	176
90	13,82	174

Die Mittelwerte aus beiden Reihen (176 und 175) zeigen vortreffliche Uebereinstimmung.

Ein weiteres Beispiel für einen unvollständigen Reaktionsverlauf wurde von P. Henry (S. 550) bei der Untersuchung der Umwandlung von Oxybuttersäure in Lakton gefunden; da zur Beschleunigung des Vorganges reichlich Wasserstoffionen (in Gestalt von Salzsäure) zugesetzt wurden, so kann man die schwächere Oxybuttersäure als gänzlich undissoziiert ansehen, und für den Reaktionsverlauf folgt

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 x,$$

wenn a die ursprünglich vorhandene und x die in Lakton verwandelte Säure bedeutet, und integriert wie oben

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{Ka}{Ka - (1 + K)x}.$$

Bei der Ausführung des Versuchs betrug die anfängliche Konzentration der Säure $\frac{1}{5,66}$ g-Aequivalent im Liter; ein abpipettiertes Volum verbrauchte 18,23 ccm einer Barytlösung, abzüglich der zugesetzten Salzsäure. Nach längerer Zeit betrug der Titer konstant 13,28, somit wird

$$K = \frac{13,28}{18,23 - 13,28} = 2,68$$

und die bei 25° ausgeführte Versuchsreihe ergab:

t	x	$k_1 + k_2$
21	2,39	0,0411
50	4,98	0,0408
80	7,14	0,0444
120	8,88	0,0400
220	11,56	0,0404
320	12,57	0,0398
47 Stund.	13,28	—

Die Werte von t bedeuten Minuten, diejenigen von x sind die in Kubikzentimetern der Barytlösung ausgedrückten Mengen gebildeten Laktons; a beträgt in gleichem Maasse 18,23. Die Konstanz des nach obiger Gleichung berechneten Wertes von $k_1 + k_2$ ist befriedigend.

Wie Küster[1]) gezeigt hat, gilt bei der wechselseitigen Umwandlung der beiden Hexachlorketo-R-Pentene die gleiche Reaktionsformel; ein Gemisch beider Isomere strebt einem mit der Temperatur ziemlich veränderlichen Gleichgewichte zu. Hervorgehoben sei, dass der von Küster untersuchte Fall ein flüssiges Gemisch der beiden ineinander umwandelbaren Molekülgattungen ohne Gegenwart eines Lösungsmittels betrifft.

Nach Walker und Kay (Journ. chem. Soc. 1897, S. 489; Zeitschr. physik. Chem. **24.** 372, 1897) verläuft die Bildung des Harnstoffs aus Ammoniumcyanat im Sinne der Gleichung

$$\overset{+}{N}H_4 + \overset{-}{C}NO = CO(NH_2)_2;$$

bezeichnet a die anfänglich vorhandene Menge Ammoniumcyanat, α den Dissoziationsgrad zur Zeit t, so wird

$$\frac{dx}{dt} = k\alpha^2(a - x)^2 - k'x.$$

Multirotation des Milchzuckers. Dass es sich bei diesem Vorgange ebenfalls um eine unvollständig verlaufende Reaktion handelt, hat C. S. Hudson[2]) nachgewiesen und damit den schon S. 540 besprochenen Prozess der Multirotation für diesen Fall völlig klargelegt. Sowohl Milchzuckerhydrat wie Milchzuckerlakton ändern allmählich in frischer Lösung ihre optische Drehung, indem in jedem Falle sich nach der Reaktion

$$C_{12}H_{24}O_{12} \rightleftarrows C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

ein Gleichgewicht herstellt; da die Drehungsvermögen beider Substanzen in frisch bereiteten Lösungen sich bestimmen lassen, so kann man die Zusammensetzung der Lösung in jeder Phase der Reaktion und schliesslich auf das Gleichgewicht polaristrobometrisch ermitteln. Löst man a Mole des Hydrats in viel Wasser auf, so gilt die Gleichung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 161 (1895).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **44.** 487 (1903).

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k'x,$$

worin x die Menge des entstandenen Laktons darstellt. Bedeutet r_0 die Rotation von a Molen des Hydrats, so folgt durch Integration genau wie S. 561

$$k + k' = \frac{1}{t} ln \frac{r_0 - r\infty}{r - r\infty},$$

worin r die variable Drehung und $r\infty$ die Drehung im Gleichgewicht bedeutet. Die Folgerungen dieser Gleichung fand Hudson in jeder Hinsicht bestätigt.

Tautomerie. Betrachten wir ein Gemisch zweier Isomere, die wie in dem S. 563 erwähnten, von Küster untersuchten Falle gegenseitiger Umlagerung fähig sind, und nehmen wir an, dass sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren sehr schnell herstellt; würden wir versuchen, einem solchen Gemische durch irgend eine chemische Trennungsmethode eine Komponente zu entziehen, so würde sofort infolge Störung des Gleichgewichts die andere Komponente sich in die erstere verwandeln, d. h. das ganze Gemisch würde so reagieren, als ob es nur aus der ersten Komponente bestände. Würden wir hingegen ein chemisches Reagens anwenden, das nur auf die zweite Komponente einwirkt, so würde umgekehrt das ganze Gemisch sich so verhalten, als ob es nur aus der zweiten Komponente bestände. Ein solches Gemisch würde also im Sinne zweier Konstitutionsformeln zu reagieren im stande sein, d. h. wir hätten die S. 293 besprochene Erscheinung der Tautomerie.

Nach dieser in neuerer Zeit wiederholt geäusserten Auffassung[1]) würde also auch z. B. die Blausäure ein Gemisch der Moleküle NCH und CNH sein, die aber bei gewöhnlicher Temperatur so schnell sich ineinander umzulagern vermögen, dass eine Trennung nicht möglich oder wenigstens sehr schwierig ist, ebenso wie bei höheren Temperaturen in dem von Küster untersuchten Gemische eine Trennung nicht möglich wäre, weil der Uebergang der beiden Isomeren ineinander daselbst zu schnell erfolgt. Temperaturerniedrigung ist nach dieser Anschauung ein Mittel, das die Isolierung der beiden tautomeren Formen erleichtert.

Nach dieser Anschauung über Tautomerie ist es auch zu verstehen, weshalb, wie Knorr[2]) zuerst bemerkte, diese Erscheinung nur bei flüssigen Substanzen vorkommt, während man bei festen Körpern immer eine bestimmte Struktur annehmen muss.

Für die Richtigkeit der angeführten Auffassung ist in erster Linie entscheidend, dass man in vielen Fällen die Isomeren trennen und ihre

---

[1]) Aehnliche Ideen findet man bereits bei Laar, Ber. deutsch. chem. Ges. **18.** 648 (1885).

[2]) Lieb. Ann. **306.** 345 (1899).

gegenseitige Umwandlung verfolgen konnte. So konnten Claisen[1]) beim Tribenzoylmethan und verwandten Substanzen und W. Wislicenus[2]) beim Formylphenylessigester die Enolform und die Ketoform isolieren. Diese unterscheiden sich nicht nur durch ihren Schmelzpunkt, sondern auch durch ihr chemisches Verhalten, z. B. die sauren Eigenschaften der Enolform und die neutralen der Ketoform. Besonders charakteristisch sind die intensiven Färbungen der Enolform mit Eisenchlorid, welche Wislicenus ein Mittel lieferten, um den zeitlichen Verlauf der Umwandlung zu verfolgen und die Einstellung des Gleichgewichtes von beiden Seiten nachzuweisen. Bemerkenswert ist noch, dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom Lösungsmittel abhängt; ganz wie bei anderen Reaktionen ist sie im Methylalkohol am grössten, dann folgen Aethylalkohol und Aether, endlich Chloroform und Benzol.

Sehr interessante Beobachtungen über den Uebergang tautomerer Formen ineinander hat Hantzsch[3]) am Nitrophenylmethan und ähnlichen Körpern gemacht und gezeigt, wie scharf sich hier die Verwandlung verfolgen lässt durch Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit. Dieselben reagieren einmal als echte Nitrokörper, ein anderes Mal als Isonitrokörper:

$C_6H_5 - CH_2 - NO_2$
Echtes Phenylnitromethan. Neutral. In freiem Zustand stabil, geht in alkalischer Lösung in die zweite Form über.

$C_6H_5 - CH - NO - OH$
Isonitrophenylmethan. Sauer. In freiem Zustand instabil, als Salz stabil.

Der Uebergang der zweiten sauren Substanz in die erste neutrale gibt sich durch Abnahme der Leitfähigkeit zu erkennen, die schliesslich vollkommen verschwindet. Die umgekehrte Verwandlung findet statt, wenn man die erste Form in Alkali löst. Es tritt dann ebenfalls eine allmähliche Abnahme der Leitfähigkeit ein, die ihren Grund darin hat, dass aus dem freien Alkali und dem neutralen Phenylnitromethan das Alkalisalz des Isonitrophenylmethans entsteht, also an Stelle des Hydroxylions das viel langsamer wandernde Ion dieser Säure tritt. Im Gegensatz zur Salzbildung bei eigentlichen Säuren geht hier die Neutralisation in messbarer Zeit vor sich, die eben zur Umwandlung der neutralen Substanz in die Säure erforderlich ist. Hantzsch bezeichnet derartige Verbindungen, die zunächst keine Säuren sind, passend als „Pseudosäuren". Dieselben sind ausserdem ausgezeichnet durch einen grossen und mit steigender Temperatur wachsenden Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, sowie durch abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissoziationskonstanten, unter Umständen auch durch deutliche Farbenänderungen bei wechselnder Temperatur.

Ein weiteres sehr schönes Beispiel für das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Modifikationen einer Substanz hat Hollmann[4]) in seiner Studie über die Modifikationen des Acetaldehyds erbracht.

---

[1]) Lieb. Ann. **291.** 25 (1896).
[2]) Lieb. Ann. **291.** 147 (1896).
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **32.** 575 (1899).
[4]) Zeitschr. physik. Chem. **43.** 129 (1903).

Nach diesen Untersuchungen kann man wohl allgemein annehmen, dass die Tautomerie nichts anderes ist als eine Art der Isomerie, bei der die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlung sehr gross ist[1]).

Komplikationen des Reaktionsverlaufs. Es kommt zuweilen vor, dass der Verlauf einer Reaktion ein anderer ist, als er nach der Differentialgleichung sein sollte, welche dem Reaktionsschema entspricht. In den meisten Fällen hat es sich dann herausgestellt, dass die entstandenen Zersetzungsprodukte zu Nebenreaktionen Anlass gaben, welche die Einfachheit der Verhältnisse trübten; so wirkte, wie wir S. 545 sahen, das bei der Verseifung von Aethylacetat durch Ammoniak gebildete Ammoniumsalz sekundär auf den Dissoziationszustand der Basis ein und gab zu Unregelmässigkeiten Anlass, die anfänglich unerklärlich schienen, später aber, nachdem die Natur der Störung erkannt war, sich ebenfalls in Rechnung setzen liessen.

In anderen Fällen aber erklärte sich die Diskrepanz zwischen Rechnung und Versuch dadurch, dass die Reaktionsgleichung, welche der Aufstellung der betreffenden Differentialgleichung zu Grunde gelegt wurde, nicht der Wirklichkeit entsprach, wovon wir ebenfalls mehrere Beispiele kennen gelernt haben. Zur Anwendung des Massenwirkungsgesetzes muss eben der Mechanismus der Reaktion bekannt sein; denn zur Aufstellung des Ausdrucks für die Reaktionsgeschwindigkeit benötigt man der Kenntnis sowohl der Art der reagierenden Molekülgattungen, wie auch der Anzahl, mit welcher sich jede einzelne an der Reaktion beteiligt. In vielen Fällen hat es sich bereits gezeigt, dass bei Reaktionen, an denen Elektrolyte teilnehmen, nur diejenigen Formeln zur Beschreibung des Reaktionsverlaufes sich eignen, welche den Anschauungen der elektrolytischen Dissoziationstheorie entsprechend abgeleitet sind, während die früher übliche Auffassung des Mechanismus der Reaktion vollständig versagt.

Letzteres findet nun auch bei einer von Ostwald[2]) gelegentlich untersuchten, fast vollständig verlaufenden Reaktion statt:

$$HBrO_3 + 6\,HJ = HBr + 3\,H_2O + 3\,J_2,$$

deren Fortschritt in wässeriger Lösung sich bequem messend verfolgen lässt. Gehen wir von äquivalenten Mengenverhältnissen der links stehenden Substanzen aus, so würde, wenn bei Beginn der Reaktion a Moleküle $HBrO_3$ und $6a$ Moleküle HJ im Liter des Reaktionsgemisches vorhanden sind, im Sinne der älteren Auffassung die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^7$$

für den Reaktionsverlauf gültig sein, worin x die nach der Zeit t umgesetzte Menge $HBrO_3$ bedeutet. Allein es zeigt sich, dass die Gleichung

[1]) Eine ausführliche Zusammenstellung der Anschauungen über Tautomerie und des experimentellen Materials gibt Rabe, Lieb. Ann. **318.** 129 (1900).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **2.** 127 (1888).

$$\frac{1}{(a-x)^6} - \frac{1}{a^6} = kt,$$

welche durch Integration der obigen folgt, sich dem Reaktionsverlaufe nicht anpasst. Vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziationstheorie wird dies leicht verständlich; denn wenn wir die Stoffe als vollkommen dissoziiert annehmen, was bei verdünnten Lösungen mit guter Annäherung gestattet ist, so gelangen wir zu dem Reaktionsschema

$$7\overset{+}{H} + \overset{-}{BrO_3} + 6\overset{-}{J} = \overset{+}{H} + \overset{-}{Br} + 3H_2O + 3J_2.$$

Ein Wasserstoffion befindet sich zu beiden Seiten der Gleichung und kann deshalb fortgelassen werden; im übrigen können wir die Reaktion in folgende beiden Einzelreaktionen zerlegen:

$$6\overset{+}{H} + \overset{-}{BrO_3} = \overset{-}{Br} + 3H_2O,$$

$$6\overset{-}{J} = 3J_2;$$

diese beiden Einzelreaktionen laufen aber nicht unabhängig nebeneinander, sondern müssen im gleichen Tempo sich abspielen, weil die freie Elektrizität der H-Ionen sich mit derjenigen der J-Ionen in jedem Augenblicke neutralisieren muss.

Nach A. A. Noyes[1]) handelt es sich im oben erwähnten Falle um eine bimolekulare Reaktion und er erklärt sie durch die Hypothese, dass der Vorgang in folgenden Einzelreaktionen verläuft:

$$HJ + HBrO_3 = HBrO_2 + HJO,$$
$$HJ + HBrO_2 = HBrO + HJO,$$
$$HJ + HBrO = HBr + HJO,$$
$$3HJ + 3HJO = 3H_2O + 3J_2;$$

nur der erstere bimolekulare Vorgang soll merkbare Zeit erfordern und daher die Geschwindigkeit der Reaktion bedingen, während die übrigen Prozesse momentan sich abspielen und daher auch merkliche Mengen intermediärer Zwischenprodukte nicht auftreten lassen. — Für die Einwirkung von Bromsäure auf Bromwasserstoff hat Walker (S. 551) eine ähnliche Auffassung wahrscheinlich gemacht.

Aehnlich dürften die Verhältnisse bei der von Landolt[2]) untersuchten Wechselwirkung zwischen Jodsäure und schwefliger Säure liegen, die aufeinander im Sinne der Gleichung

$$3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$$

reagieren; ausserdem wirkt der gebildete Jodwasserstoff auf die Jodsäure im Sinne der Gleichung

$$5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 3J_2.$$

Fügt man etwas Stärkelösung hinzu, so tritt in dem Augenblick, wo die hinreichende Jodmenge in Freiheit gesetzt ist, eine Blaufärbung der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 118 (1895).

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19.** 1317 (1886). Sitzungsber. der Akad. der Wiss. Berlin 1885, 249 u. 1886, 193.

Lösung ein. Die Zeit, welche zwischen Herstellung der Lösung und Eintritt der Blaufärbung verfloss und meistens nur nach Sekunden zählte, wurde von Landolt für wechselnde Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen gemessen, und wenn diese Zeit auch kein einfaches und direktes Maass der Reaktionsgeschwindigkeit darstellt, vielmehr eine ziemlich komplizierte Bedeutung besitzt, so kann man doch wenigstens sagen, dass die Reaktion umso schneller verläuft, je kürzer jene ist. Es gelang übrigens, die Zeit, welche zwischen der Herstellung des Reaktionsgemisches und der durch die Blaufärbung der zugesetzten Stärke sichtbar gemachten Abscheidung von freiem Jod verfliesst, in vortrefflicher Uebereinstimmung mit allen zahlreichen Beobachtungen durch die empirische Formel

$$t = -\frac{524{,}35}{C_S^{0{,}904}\, C_J^{1{,}642}} \text{ sec.}$$

darzustellen; darin bedeuten C_S und C_J die Konzentrationen der schwefligen Säure und Jodsäure, ausgedrückt in g-Molekülen pro Kubikmeter. Die Formel gilt für 20°.

Einfluss des Mediums. Streng genommen ist eine Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten im Verlaufe der Reaktion nur bei den Systemen zu erwarten, wo infolge des stofflichen Umsatzes die Natur des Mediums, in welchem derselbe sich vollzieht, keine wesentliche Aenderung erfährt; diese Bedingung ist sicherlich nur mangelhaft bei der oben betrachteten Esterbildung, während deren Verlauf die Natur des Mediums sich erheblich ändert, höchst wahrscheinlich aber sehr vollkommen bei den in gasförmigen Systemen und zweifellos bei den in verdünnter Lösung verlaufenden Reaktionen erfüllt. Tatsächlich fanden wir bei den letzteren denn auch die ausgezeichnetsten Bestätigungen des Massenwirkungsgesetzes in seiner Anwendung auf die chemische Kinetik.

Die Frage, wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Natur des Mediums, in welchem der Umsatz stattfindet, sich ändert, ist bisher nur vereinzelt in Angriff genommen. Was gasförmige Systeme anlangt, so folgt aus der Tatsache, dass ein Gleichgewicht in einem solchen System, z. B. die Dissoziation eines Gases, durch Beimengung eines fremden indifferenten Gases nicht verschoben wird, ganz unzweifelhaft, dass die beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten, welche sich im Gleichgewichte gerade kompensieren, wenn überhaupt, so doch sicherlich in gleicher Weise beeinflusst werden; die wahrscheinlichste Annahme ist, dass sie alle beide ungeändert bleiben, d. h. dass indifferente Gase auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluss sind. In der Tat hat E. Cohen[1]) konstatiert, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs durch Gegenwart von Wasserstoff oder Stickstoff nicht geändert wird.

Das aus vielen Gründen sehr interessante Problem, wie sich die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **25.** 483 (1898).

Reaktionsgeschwindigkeit eines in einer Lösung vor sich gehenden chemischen Prozesses mit der Natur des Lösungsmittels ändert, ist zum ersten Male eingehend von Menschutkin[1]) in Angriff genommen, welcher dazu die zur Bildung von Tetraäthylammoniumjodid führende Einwirkung von Triäthylamin auf Aethyljodid wählte:

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J.$$

Ein Volum der Mischung beider Substanzen wurde immer mit 15 Volumina eines Lösungsmittels zusammengebracht und im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmte Zeit auf 100° erhalten, worauf die gebildete Menge der Ammoniumbase titriert und so der Fortschritt der Reaktion ermittelt wurde. Letztere verlief in allen untersuchten 23 Lösungsmitteln normal, d. h. der für bimolekulare Reaktionen gültigen Formel entsprechend, und vollständig; allein die Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten k variierten mit der Natur des Lösungsmittels in ausgesprochenster Weise, wie einige in folgender Tabelle verzeichnete Zahlen beweisen:

Lösungsmittel	k	Lösungsmittel	k
Hexan	0,000180	Methylalkohol . . .	0,0516
Heptan	0,000235	Aethylalkohol . . .	0,0866
Xylol	0,00287	Allylalkohol . . .	0,0433
Benzol	0,00584	Benzylalkohol . . .	0,138
Aethylacetat . . .	0,0223	Aceton	0,0608
Aethyläther	0,000757		

Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe, sowie ungesättigter Bindungen im Molekül ist hiernach günstig für die Reaktionsgeschwindigkeit; in homologen Reihen nimmt sie in der Regel mit zunehmendem Molekulargewicht ab.

Im hohen Grade aber scheint bemerkenswert der Umstand, dass die mit grosser „dissoziierender Kraft“ gegenüber gelösten Substanzen (vgl. S. 271 und 455) ausgerüsteten Lösungsmittel hiernach, wenigstens im grossen und ganzen, gleichzeitig diejenigen sind, die dem gelösten Stoffe die grösste Reaktionsfähigkeit erteilen; auf eine rein physikalische Wirkung des Lösungsmittels, die etwa darin bestehen könnte, dass jenes die Zahl der molekularen Zusammenstösse ändert, lassen sich, wie auch Menschutkin betont, die enormen Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten sicherlich nicht zurückführen.

Auch zum Lösungsmittel gefügte indifferente Stoffe können die „Natur des Mediums“ und somit die Reaktionsgeschwindigkeit merklich ändern; vielleicht ist die S. 538 erwähnte Wirkung der Neutralsalze zum Teil auf einen solchen Einfluss zurückzuführen. Nach einer ein-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 6. 41 (1890).

gehenden Untersuchung Buchböcks[1]) über die Einwirkung fremden Zusatzes auf die Umsetzung von in Wasser gelöstem Kohlenoxysulfid

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S$$

ist ein Zusammenhang mit der inneren Reibung der Lösung wahrscheinlich.

Nach den bisherigen Erfahrungen ist im gasförmigen Aggregatzustande, wenigstens bei gewöhnlichen Temperaturen, die Reaktionsgeschwindigkeit mit ganz wenigen Ausnahmen verschwindend klein; der Gaszustand ist also ein Medium, das, seiner überaus geringen dissoziierenden Kraft entsprechend, auch den in ihm befindlichen Substanzen äusserst geringe Reaktionsfähigkeit erteilt. Wenn also Knallgas (S. 533) lediglich an den Gefässwänden reagiert, so können wir dies auch so ausdrücken, dass die von den Gefässwänden absorbierten oder gelösten Gase ein „Medium grösserer Reaktionsfähigkeit" darstellen; noch grösser ist bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeit des Knallgases an Platinoberflächen. Es lassen sich so zahlreiche katalytische Vorgänge, wenn auch nicht erklären, so doch wenigstens auf das wie es scheint weniger schwierige Rätsel des in diesem Abschnitt besprochenen Einflusses des Mediums zurückführen.

Kinetik heterogener Systeme. Die Geschwindigkeit der Einwirkung in heterogenen Systemen besitzt nicht das gleiche theoretische Interesse wie die Reaktionsgeschwindigkeit homogener Systeme, weil sie in höchstem Maasse von der Grösse und Beschaffenheit der Trennungsfläche der reagierenden Phasen und von anderen Umständen sekundärer Natur, wie Diffusionsfähigkeit und Rührungsgeschwindigkeit, abhängig ist.

Aus diesen Gründen bietet es Schwierigkeiten, bei Vorgängen, wie Auflösung von festen Stoffen in einem Lösungsmittel oder von Metallen in Säuren, konstante und einfacher Deutung fähige Zahlen zu erhalten, welche ein Maass für die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion abgeben. Gerade bei festen Stoffen ist die Oberflächenbeschaffenheit grossen Schwankungen unterworfen und es bietet nicht geringe Schwierigkeiten, das betreffende Material von hinreichend gleichförmiger Beschaffenheit zu erhalten. Die Auflösungsgeschwindigkeit von reinem Zink in Säuren wächst ausserordentlich infolge nur geringer fremdartiger Beimengungen, was sich sehr einfach aus der elektromotorischen Wirksamkeit dieser Beimengungen gegen das Zink erklärt, die zu einer Ausbildung unzähliger kleiner Kreisströme und einer hierdurch verursachten elektrolytischen Ueberführung des Zinks in die Lösung Veranlassung geben. Aus diesem Grunde haben die zahlreichen Versuche hierüber noch zu keinem einfachen Resultate geführt[2]).

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **23.** 123 (1897).

[2]) De la Rive (1830); Boguski, Ber. deutsch. chem. Ges. **9.** 1646 (1876); Kajander, ibid. **14.** 2050 u. 2676 (1881); Spring u. van Aubel, Zeitschr. physik. Chem. **1.** 465 (1887) u. A.

Es liegen für die Auflösung von Metallen in Säuren und für analoge Vorgänge folgende Annahmen nahe: die Geschwindigkeit des Umsatzes wird in jedem Augenblicke 1. der Grösse der Berührungsfläche O von Metall und Säure, 2. der Konzentration der Säure proportional sein; bezeichnet man den Säuretiter, welchen die Lösung bei Beginn des Vorganges zur Zeit $t = 0$ besitzt, mit a und somit denjenigen zur Zeit t, nachdem x Aequivalente Metall in Lösung gegangen sind, mit $a - x$, so folgt aus obigen Annahmen für die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. für die in der Zeit dt in Lösung gehende Menge dx des Metalls

$$\frac{dx}{dt} = kO(a - x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

oder integriert unter der Annahme, dass während der Auflösung die Oberfläche konstant erhalten wird,

$$ln \frac{a}{a - x} = kOt,$$

worin k den Geschwindigkeitskoeffizienten bedeutet.

Obige Formel hat Boguski[1]) bei Versuchen leidlich verifizieren können, welche er über die Auflösungsgeschwindigkeit von karrarischem Marmor in Säuren anstellte. Eine gewogene Marmorplatte wurde in Säure eingetaucht und nach gemessener Zeit herausgenommen, getrocknet und wiederum gewogen; aus der Gewichtsabnahme ergaben sich die bestimmten Werten von t entsprechenden x-Werte. Aequivalente Lösungen von HCl, HBr und HNO_3 wirkten mit gleicher Geschwindigkeit auf den Marmor ein. Von Spring[2]) ist späterhin der Einfluss der Temperatur besonders untersucht worden; es zeigte sich, dass einer Temperaturerhöhung von 15° auf 35° und von 35° auf 55° je eine Verdopplung der Auflösungsgeschwindigkeit entsprach, dass also auch auf Reaktionen in heterogenen Systemen die Temperatur einen ähnlich stark beschleunigenden Einfluss ausübt, wie er bei homogenen Systemen regelmässig konstatiert wurde. Doppelspat zeigte eine etwas verschiedene Auflösungsgeschwindigkeit, wenn der Angriff der Säure nach seinen beiden kristallographischen Hauptrichtungen erfolgte[3]); der Quotient der Reaktionsgeschwindigkeiten in Richtung des Quer- und des Längsschnittes des Kristalls betrug bei 15° 1,13, bei 35° 1,15 und bei 55° 1,14.

Neuerdings haben A. A. Noyes und W. R. Whitney[4]) den wichtigen Nachweis erbracht, dass die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Stoffes in jedem Augenblicke der Differenz zwischen der Konzentration der Sättigung und der im betrachteten Augenblicke herrschenden proportional ist. In dieser Arbeit wird gleichzeitig darauf hingewiesen,

---

[1]) Ber. deutsch. Chem. Ges. **9.** 1646 (1876); vgl. auch Boguski u. Kajander, ibid. **10.** 34 (1877).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 209 (1887).

[3]) Spring, ibid. **2.** 13 (1888).

[4]) Zeitschr. physik. Chem. **23.** 689 (1897).

dass an der Grenzfläche zwischen Kristall und Lösung in jedem Augenblick die Konzentration der Sättigung herrscht; die Auflösungsgeschwindigkeit wäre hiernach nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit des in der Grenzschicht in gesättigter Lösung befindlichen Stoffes in das Innere der Lösung hinein bedingt. Durch Rühren wird die Dicke der am Kristall adhärierenden Flüssigkeitsschicht und damit auch der Diffusionsweg verkleinert.

Höchstwahrscheinlich kann man diesen Satz dahin verallgemeinern, dass in der Grenzschicht das Gleichgewicht sich stets, wenn nicht mit unendlicher, so doch mit so grosser Geschwindigkeit herstellt, dass dagegen der Ausgleich durch Diffusion sich langsam herstellt. Nach dieser Auffassung wird die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen aus den betreffenden Diffusionskoeffizienten berechenbar, wenn man über die Grösse des Diffusionsweges orientiert ist.

Die soeben aufgestellte Hypothese liefert, wie Verfasser zeigte und E. Brunner[1]) durch eine eingehende Experimentaluntersuchung bestätigte, die theoretische Behandlung der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Bei hinreichend intensiver und während des Versuches konstant erhaltener Rührgeschwindigkeit darf man annehmen, dass die Lösung eine homogene Zusammensetzung besitzt und dass an der Oberfläche des festen Körpers eine Schicht von konstanter Dicke δ adhäriert, in der die Diffusion stattfindet. Betrachten wir z. B. die Auflösung von Magnesia in Säuren, so wird nach obigem Prinzipe an der Magnesia selber ein schwacher Alkalititer vorhanden und die Konzentration der freien Säure daher sehr klein sein; es wird also unter diesen Bedingungen in der Zeit dt die Menge

$$OD\,\frac{a-x}{\delta}\,dt$$

zur Magnesia diffundieren, wenn D den Diffusionskoeffizienten der Säure bedeutet, und die äquivalente Menge Magnesia wird in Lösung gehen. Der in Gleichung (1) eingeführte Reaktionskoeffizient k wird also

$$k = \frac{D}{\delta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Wenn die Dicke der adhärierenden Schicht δ dann bei gegebener Rührungsart und Rührgeschwindigkeit durch einen einmaligen Versuch bestimmt ist, so kann man also den Geschwindigkeitskoeffizienten k im absoluten Maasse berechnen. So konnte Brunner z. B., nachdem durch eine Messung der Auflösungsgeschwindigkeit von Benzoesäure δ zu 0,03 mm bestimmt war, die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesia in verschiedenen Säuren berechnen.

Maassgebend für den Angriff der Säuren auf Magnesia ist also nicht, wie man wohl angenommen hat, ihre Stärke, sondern lediglich ihr Diffusionsvermögen, und es wirkte dementsprechend die schneller

[1]) Dissertation Göttingen 1903.

diffundierende Essigsäure rascher ein als Benzoesäure, obwohl letztere nach S. 498 erheblich stärker ist.

Da es sich hiernach bei chemischen Reaktionen, die sich lediglich an der Grenzfläche zweier Phasen abspielen, in erster Linie um Diffusionsvorgänge handelt, so ist es nicht statthaft, aus dem Verlauf solcher Reaktionen auf die Ordnung derselben (S. 553) schliessen zu wollen, wie in neuerer Zeit wiederholt geschehen ist; es lässt sich diese Schlussweise ja auch nur durch die kinetische Betrachtung der Wahrscheinlichkeit des Zusammenstossens in homogenen Systemen (S. 427) begründen und verliert bei ihrer Uebertragung auf heterogene Systeme ihren Sinn.

Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit, mit der die in einem Punkte eingeleitete Kristallbildung in einer etwa in einem Glasrohre befindlichen unterkühlten Flüssigkeit fortschreitet, ist von Gernez (1882), Moore (1893) und besonders eingehend theoretisch und experimentell von G. Tammann (Friedländer u. G. Tammann, Zeitschr. physik. Chem. **24.** 152, 1897, Tammann, ibid. **25.** 441, **26.** 307, 1898, **29.** 51, 1899) untersucht worden. Der allgemeine Verlauf ist der, dass sie zunächst mit dem Grade der Unterkühlung ansteigt, dann ein Maximum erreicht, um bei starker Unterkühlung abzufallen; der Abfall kann so weit gehen, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit praktisch auf Null herabsinkt, so dass die unterkühlte Flüssigkeit die Fähigkeit der Kristallisation überhaupt verliert und glasige Beschaffenheit annimmt. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit beträgt z. B. für Phosphor 60000, Azobenzol 570, Benzophenon 55, Salol 4, Betol 1 mm pro Minute, d. h. sie variiert von Substanz zu Substanz in allerhöchstem Maasse.

Nach Tammann ist die Deutung der hier beobachteten merkwürdigen Erscheinungen folgende. An der Grenzfläche von erstarrter und geschmolzener Flüssigkeit herrscht die Temperatur des Gefrierpunktes und man misst daher (bei nicht zu starker Unterkühlung) die dieser Temperatur entsprechende Kristallisationsgeschwindigkeit, die dementsprechend innerhalb gewisser Grenzen vom Grade der Unterkühlung unabhängig ist. Bei schwacher Unterkühlung (weniger als ca. 15°) wird die Geschwindigkeit geringer, teils weil sie durch stets vorhandene Verunreinigungen, die bei schwacher Unterkühlung sich stark bemerkbar machen, verkleinert wird, teils weil die Zahl der Kristallisationskeime noch zu gering ist; daher kommt es, dass die Geschwindigkeit bei sehr geringen Unterkühlungen sehr klein wird und zunächst mit der Unterkühlung nahe proportional ansteigt, bis das Maximum erreicht ist. Bei sehr starker Unterkühlung hingegen reicht die Schmelzwärme nicht aus, um die Grenzfläche von erstarrter und geschmolzener Flüssigkeit auf die Gefriertemperatur zu bringen; dieser Temperaturabfall bewirkt dann die starke Abnahme der Kristallisationsgeschwindigkeit bei grosser Unterkühlung.

Von Wichtigkeit ist die Festellung der Tatsache, dass kleine Verunreinigungen sehr stark die Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflussen (Bogojawlensky, Zeitschrift physik. Chem. **27.** 585, 1898); man kann diese Erscheinung zur Entscheidung der Frage benützen, ob ein homogen erstarrendes flüssiges Gemisch, wie $CaCl_2 + 6H_2O$ oder $SO_3 + H_2O$, eine Verbindung ist oder nicht. Im ersteren Falle wird ein kleiner Zusatz einer Komponente die Kristallisationsgeschwindigkeit nur wenig, im letzteren sehr stark beeinflussen. Vgl. hierzu die interessante Studie von F. A. Lidbury ibid. **39.** 453 (1902).

Kinetische Natur des physikalischen und chemischen Gleichgewichts. Am Schlusse unserer Betrachtungen über den Verlauf chemischer Vorgänge wollen wir noch einmal zur Besprechung der Gleichgewichtszustände zurückkehren. Es wurde wiederholt darauf

hingewiesen, dass im Sinne der kinetischen Molekulartheorie jeder Gleichgewichtszustand zwischen gegenseitiger Umwandlung fähigen Stoffen, mag derselbe mehr physikalischer, mag er ausgesprochen chemischer Natur sein, mag er in einem homogenen, mag er in einem heterogenen System sich herstellen, nicht als ein statischer, sondern als ein dynamischer aufzufassen ist; dieser Anschauung gemäss nehmen wir nicht an, dass im Gleichgewicht die stoffliche Umwandlung überhaupt aufgehört hat, sondern dass sie nur im einen Sinne mit der gleichen Geschwindigkeit sich vollzieht wie im anderen, und dass aus diesem Grunde in Summa keine Aenderung am System zu beobachten ist.

In dieser Weise gaben wir uns Rechenschaft vom Gleichgewicht zwischen Wasser und Wasserdampf (S. 222), zwischen Alkohol und Essigsäure einerseits und Ester und Wasser anderseits (S. 425), zwischen einem gleichen in Lösung und im Gaszustande befindlichen (S. 477) oder sich zwischen zwei Lösungsmitteln verteilenden Stoffe (S. 482) u. s. w. In allen diesen Fällen wurde der Gleichgewichtszustand dadurch charakterisiert, dass während jedes Zeitmomentes der Umsatz im einen Sinne der Reaktionsgleichung ebensoviel wie im entgegengesetzten betrug.

Es drängt sich nun die Frage auf, wie gross dieser Umsatz in jedem einzelnen Falle ist, eine Frage jedoch, von der mir nicht bekannt ist, dass sie bisher aufgeworfen oder gar beantwortet wurde. Es ist jedenfalls evident, dass im Sinne der molekulartheoretischen Betrachtungsweise diese Frage ihre vollkommene Berechtigung und ihr Gegenstand eine wohl definierbare physikalische Bedeutung besitzt, auch wenn sie sich einer direkten experimentellen Beantwortung naturgemäss entzieht. So ist es gewiss von Interesse, zu wissen, wieviel Ester und Wasser sich während der Zeiteinheit im Gleichgewichtszustande zwischen diesen Stoffen und zwischen Alkohol und Essigsäure bildet; die gleiche Menge muss sich dann natürlich während derselben Zeit in Alkohol und Essigsäure umsetzen.

In der Tat ist die Beantwortung dieser Frage in allen den Fällen möglich, wo wir die Reaktionsgeschwindigkeit einer nicht vollständig verlaufenden Reaktion messen können, wie es z. B. im eben erwähnten Falle möglich gewesen ist; bezeichnen wir wieder die Koeffizienten, welche den partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Richtungen der Reaktionsgleichung entsprechen, mit k und k' (S. 561), so liefert die Messung der tatsächlichen Geschwindigkeit die Differenz

$$k - k'$$

und die Messung des Gleichgewichtszustandes den Quotienten

$$\frac{k}{k'},$$

woraus sich dann k und k' einzeln und somit auch der gegenseitige Umsatz im Gleichgewichtszustande berechnen lässt.

Aus der experimentell gemessenen Geschwindigkeit der Ester-

bildung bei äquivalentem Mengenverhältnis von Alkohol und Säure fanden wir für

$$k - k' = \frac{3}{4} \frac{1}{t} ln \frac{2 - x}{2 - 3x}$$

und zwar betrug, als die umgesetzte Menge x nach Aequivalenten und die Zeit t nach Tagen gezählt wurde,

$$\frac{4}{3} (k - k') = 0{,}00575.$$

Ferner war (S. 446)

$$\frac{k}{k'} = 4,$$

woraus sich

$$k = 0{,}00575$$

berechnet. Da nun im Gleichgewicht je $\frac{1}{3}$ Aequivalent Alkohol und Säure vorhanden sind, so folgt die (früher als „partielle" bezeichnete) Geschwindigkeit des Umsatzes im Gleichgewichtszustande

$$v = 0{,}00575 \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = 0{,}00064.$$

Während eines Tages verbinden sich also in dem aus

$\frac{1}{3}$ Mol Alkohol + $\frac{1}{3}$ Mol Essigsäure + $\frac{2}{3}$ Mol Ester + $\frac{2}{3}$ Mol Wasser

gebildeten und im Gleichgewichte befindlichen Systeme nur

0,00064 Mole

Alkohol und Essigsäure, und die gleiche Menge wird während dieser Zeit natürlich zurückgebildet. Aus der Kleinheit dieser Zahl ersieht man, dass man sich keineswegs den gegenseitigen Austausch immer als sehr stürmisch vorzustellen hat; mit steigender Temperatur freilich (obige Zahl bezieht sich auf Zimmertemperatur) wird die Geschwindigkeit des Austausches im gleichen Maasse wie $k - k'$, also äusserst rapide zunehmen. Je grösser jener Umsatz im Gleichgewichte ist, umso schneller wird das System bei einer Verschiebung des Gleichgewichts infolge von Konzentrationsänderungen oder dgl. der neuen Gleichgewichtslage zustreben; wir können seinen reziproken Wert daher passend als Dämpfung des Systems bezeichnen.

Es sei übrigens ausdrücklich noch darauf hingewiesen, dass wir das Massenwirkungsgesetz als eine sicher begründete Erfahrungstatsache und demgemäss als unabhängig von jeder molekulartheoretischen Spekulation ansehen müssen; wenn sich letztere auch einst als ungenügend und insbesondere die kinetische Auffassung des physika-

lischen und chemischen Gleichgewichts als unstatthaft[1]) herausstellen sollte, so blieben davon die in diesem Buche entwickelten Gesetze des stofflichen Umsatzes vollkommen unberührt. Vielmehr würde jede neue Theorie es sich zur Pflicht machen müssen, von der Erfahrungstatsache der chemischen Massenwirkung in ihrer Weise sich Rechenschaft zu geben. Inwieweit sich das Gesetz der Massenwirkung auch thermodynamisch, also gänzlich unabhängig von jeder Molekularhypothese, begründen lässt, wird im letzten Buche zur Sprache kommen.

[1]) Es ist dies übrigens umso unwahrscheinlicher, als ja gerade die chemische Kinetik (S. 551 u. 554) höchst auffallende Bestätigungen der kinetischen Anschauungen erbracht hat.

Viertes Buch.

Die Umwandlungen der Energie (Verwandtschaftslehre II.).

I. Kapitel.

Thermochemie I. Anwendungen des ersten Wärmesatzes.

Allgemeines. In dem vorangehenden Buche haben wir uns mit den stofflichen Umwandlungen in ihrer Abhängigkeit von dem Mengenverhältnisse der reagierenden Komponenten beschäftigt; indem wir die Verschiebung des Gleichgewichts und den Verlauf der Reaktion stets isotherm vollzogen und so Temperaturerhöhungen ausgeschlossen uns dachten, auch von Zufuhr elektrischer Energie und von Einwirkung des Lichtes absahen, konnten wir die chemischen Umsetzungen als rein stoffliche ohne Rücksicht auf die mit ihnen verbundenen Energieänderungen betrachten.

Ausser vom Mengenverhältnis ist nun aber Gleichgewichtszustand wie Reaktionsgeschwindigkeit von einer Anzahl anderer Faktoren abhängig, deren Wirkung auf das betrachtete System wir uns sämtlich auf Zuleitung oder Entziehung von Energie zurückgeführt denken können; diese Faktoren sind insbesondere Temperatur, Druck, Elektrisierung und Belichtung. Umgekehrt ist aber eine chemische Umsetzung auch ihrerseits stets von Energieänderungen begleitet, die sich in einer Aenderung einer oder mehrerer dieser Faktoren äussern.

Bei weitem von grösster Wichtigkeit und Allgemeinheit sind die Wirkungen von Druck und Temperatur auf chemischen Umsatz einerseits und die Wärmeentwicklung und Leistung äusserer Arbeit bei chemischen Prozessen anderseits; die Besprechung dieser Verhältnisse bildet den Gegenstand der Thermochemie, welcher die ersten fünf Kapitel dieses Buches gewidmet seien; in den folgenden werden dann die Grundzüge der Elektrochemie und Photochemie dargelegt werden.

Wärmetönung. Wie in der Einleitung auseinandergesetzt (S. 7), können wir bei jedem in der Natur sich abspielenden Vorgange folgende Energieänderungen unterscheiden: 1. Abgabe oder Aufnahme von Wärme,

2. Leistung äusserer Arbeit, 3. Aenderung der inneren Energie. Betrachten wir ein chemisches System und nehmen wir der Einfachheit willen an, es sei, nachdem ein stofflicher Umsatz in ihm stattgefunden hat, wieder zur Anfangstemperatur zurückgekehrt, welche es vor Beginn des Umsatzes besessen hat, so muss nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die entwickelte Wärme q vermehrt um die vom Systeme geleistete Arbeit A gleich der Abnahme der inneren Energie des Systemes sein.

Die bei einer Reaktion entwickelte Wärme kann nun ohne Schwierigkeit dadurch gemessen werden, dass man das Gefäss, welches das Reaktionsgemisch enthält, in das Wasser eines Kalorimeters taucht und die Reaktion passend einleitet; die Erwärmung des Wassers des Kalorimeters und des Wasserwertes des letzteren entspricht der entwickelten Wärme. Die mit dem Vorgange verbundene Arbeitsleistung besteht in fast allen Fällen in der Ueberwindung des Atmosphärendruckes; sie ergibt sich dann aus der mit der Reaktion verbundenen und in Litern gezählten Volumänderung in Literatmosphären und lässt sich durch Multiplikation mit 24,25 auf cal. reduzieren (S. 13).

Die Summe der bei einer Reaktion entwickelten Wärmemenge und der geleisteten äusseren Arbeit, beide Grössen in cal. (S. 13) ausgedrückt, wollen wir als „**Wärmetönung**" der betreffenden Reaktion bezeichnen; dieselbe kann natürlich positiv oder negativ sein, indem bei einer Reaktion sowohl Wärme entwickelt wie absorbiert, äussere Arbeit sowohl gegen den äusseren Druck wie von dem äusseren Drucke geleistet werden kann; die Wärmetönung gibt also die Aenderung der gesamten Energie des Systems an. Die entwickelte Wärme und die geleistete Arbeit sind natürlich ceteris paribus beide der Quantität der umgesetzten Substanz proportional; wir werden, wo nichts anderes bemerkt ist, die Wärmetönung immer auf den Umsatz eines g-Aequivalents beziehen.

So beobachtet man z. B., dass bei Auflösung von einem g-Atom Zink (= 65,4 g) in verdünnter Schwefelsäure bei 20° 34200 cal. entwickelt werden. Gleichzeitig wird ein Mol Wasserstoff (= 2 g) in Freiheit gesetzt, wodurch gegen den Druck der Atmosphäre eine gewisse äussere Arbeit geleistet wird; da nun ein Mol eines beliebigen Gases bei 0° 22,42, bei der absoluten Temperatur T somit $22{,}42 \frac{T}{273}$ Liter (S. 43) einnimmt, so beträgt die vom Systeme geleistete äussere Arbeit

$$22{,}42 \frac{T}{273} = 0{,}0821\ T \text{ Literatmosphären}$$

oder, da eine Literatmosphäre äquivalent 24,25 cal. ist,

$$1{,}99\ T \text{ oder rund } 2\ T \text{ cal.}$$

Bei der Auflösung des Zinkes wurde also eine Arbeit von

$$2\,(273 + 20) = 586 \text{ cal.}$$

gegen den Atmosphärendruck geleistet.

Die Wärmetönung der Reaktion oder die Differenz zwischen den Werten der inneren Energie, welche das System vor und nach der Auflösung des Zinks besass, beträgt somit

$$34\,200 + 586 = 34\,786 \text{ cal.}$$

Man ersieht aus diesem Beispiele, dass selbst hier, wo ein Gas sich entwickelt, wo also die Volumänderung des Systems infolge der Reaktion eine sehr bedeutende ist, die geleistete äussere Arbeit nur die Rolle einer Korrektionsgrösse spielt, und dass sie in den Fällen, wo die reagierenden und entstehenden Stoffe sämtlich fest oder flüssig sind, die Volumänderung also von einer viel kleineren Grössenordnung ist, als gegen die unvermeidlichen Beobachtungsfehler verschwindend gänzlich ausser acht gelassen werden kann.

Für die Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff zu flüssigem Wasser ergaben sich 68 400 cal. pro g Wasserstoff; da hierbei 1,5 Mole Gas verschwinden, so leistet der Atmosphärendruck gleichzeitig eine Arbeit von $586 \times 1{,}5 = 880$ cal., so dass die Aenderung der Gesamtenergie nur

$$68\,400 - 880 = 67\,520$$

beträgt.

Thermochemische Bezeichnungsweise. Wenn eine Reaktion nach dem allgemeinen Schema

$$n_1A_1 + n_2A_2 + \ldots = n_1'A_1' + n_2'A_2' + \ldots$$

vor sich geht, so wird sie mit einer gewissen Wärmetönung verbunden sein, und zwar möge letztere bei der Vereinigung von n_1 Molen des Stoffes A_1 und n_2 Molen des Stoffes A_2 u. s. w. U betragen; dann würde sie nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie notwendig $-U$ betragen, wenn n_1' Mole des Stoffes A_1' und n_2' Mole des Stoffes A_2' u. s. w. zusammentreten. Der Wert von U entspricht der Energiedifferenz zwischen den beiden Systemen

$$n_1A_1 + n_2A_2 + \ldots \text{ und } n_1'A_1' + n_2'A_2' + \ldots$$

Der Energieinhalt eines chemischen Systems ist gleich der Summe der Energieinhalte der einzelnen Komponenten; bezeichnen wir den Energieinhalt eines Mols des Stoffes A durch das Symbol

$$(A),$$

so wird

$$n\,(A)$$

den Energieinhalt von n Molen des Stoffes A darstellen. Den Energieinhalt der beiden oben betrachteten Systeme werden wir somit durch die Symbole

$$n_1(A_1) + n_2(A_2) + \ldots \text{ und } n_1'(A_1') + n_2'(A_2') + \ldots$$

bezeichnen, und die Wärmetönung der zwischen ihnen stattfindenden Reaktion wird

$$U = n_1(A_1) + n_2(A_2) + \ldots - n_1'(A_1') - n_2'(A_2') - \ldots$$

betragen, weil eben U der Differenz der Energieinhalte beider Systeme entspricht. Wenn U positiv, d. h. mit dem Verlaufe der Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts eine Entwicklung von Wärme vorhanden ist, so nennt man die Reaktion exothermisch; die entgegengesetzte Reaktion muss dann unter Absorption von Wärme vor sich gehen und man nennt sie endothermisch. So bedeutet z. B. das Symbol

$$(S) + (O_2) - (SO_2) = 71\,080,$$

dass einer Vereinigung von 32 g Schwefel und 32 g Sauerstoff eine Wärmeentwicklung von 71 080 cal. entspricht. Die Bildung des Schwefeldioxyds aus den Elementen ist also eine exothermische Reaktion.

Häufig misst man die Wärmetönungen von in verdünnter wässeriger Lösung reagierenden Substanzen; den Energieinhalt einer in viel Wasser aufgelösten Substanz A bezeichnet man durch das Symbol

$$(A \text{ aq.})$$

(aq. = aqua); es entspricht demgemäss

$$U = (A) - (A \text{ aq.})$$

der Wärmemenge, welche bei Auflösen eines Mols von A in viel Wasser entwickelt wird, der sogenannten molekularen Lösungswärme. Der Inhalt der thermochemischen Gleichung

$$(\text{HCl aq.}) + (\text{NaOH aq.}) - (\text{NaCl aq.}) = 13\,700$$

ist dementsprechend der, dass bei der Neutralisation eines Aequivalentes Salzsäure durch ein Aequivalent Natron in verdünnter Lösung 13 700 cal. entwickelt werden, die sogenannte Neutralisationswärme.

Man pflegt die obige Bezeichnungsweise in den Fällen abzukürzen, wo aus der Beschreibung des Anfangszustandes der nach Beendigung der Reaktion vorhandene Zustand des Systems ohne weiteres zu ersehen ist. Man bezeichnet in einem solchen Falle die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand des Systems dadurch, dass man die Formeln der reagierenden Stoffe durch Kommata getrennt in eine gemeinsame Klammer einschliesst. So schreibt man z. B. für

$$(S) + (O_2) - (SO_2) = 71\,080$$

kürzer

$$(S, O_2) = 71\,080;$$

für

$$(\text{HCl aq.}) + (\text{NaOH aq.}) - (\text{NaCl aq.}) = 13\,700$$

kürzer

$$(\text{HCl aq., NaOH aq.}) = 13\,700$$

und ebenso in anderen Fällen. Natürlich bedeutet dann z. B.

$$-(\mathrm{HCl\ aq.,\ NaOH\ aq.})$$

die Wärmemenge, welche bei der Zerlegung einer wässerigen Lösung von Chlornatrium in eine wässerige Lösung von Natron und von Salzsäure absorbiert werden würde (13700 cal.).

Gleichbedeutend mit der Schreibweise

$$(A) + (B) - (AB) = U$$

ist natürlich

$$(A) + (B) = (AB) + U;$$

da die thermochemischen Gleichungen einfach Summen von Energiegrössen darstellen, so dürfen wir mit ihnen die gewöhnlichen algebraischen Transformationen vornehmen; subtrahieren wir z. B. von der obenstehenden Gleichung die folgende

$$(A) + (C) = (AC) + U',$$

so resultiert als unmittelbare Folge der beiden vorstehenden Formeln

$$(B) + (AC) = (AB) + (C) + U - U';$$

dieser letzteren Gleichung entnehmen wir das Resultat, dass der Substitution von B anstatt von C in der Verbindung AC eine Wärmetönung von $U - U'$ entspricht.

Die Werte von (A) selber, d. h. die absoluten Energieinhalte des Mols eines Stoffes kennen wir nicht, wenn auch die kinetische Gastheorie zuweilen zu einer (hypothetischen) Vorstellung ihrer Grösse führt; so würde nach den Anschauungen dieser Theorie der Energieinhalt des einatomigen Quecksilberdampfes, der ausschliesslich in der fortschreitenden Energie seiner Atome besteht, bei der Temperatur T (S. 209)

$$\frac{M}{2} u^2 = 183\,900^2 \frac{T}{273}$$

absolute Einheiten betragen. Allein die Kenntnis der gesamten Energieinhalte der Stoffe ist für praktische Zwecke gänzlich belanglos, weil wir es immer nur mit Energiedifferenzen verschiedener Systeme zu tun haben, zu deren Kenntnis uns die thermochemische Messung führt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass man der Bequemlichkeit willen die thermochemischen Formeln häufig atomistisch anstatt molekular schreibt. So bedeutet z. B.

$$(\mathrm{H_2,\ O}) = 67\,520$$

nicht die uns gänzlich unbekannte Wärmetönung bei Verbindung von atomistischem Sauerstoff, sondern die von einem g-Atom (= 16 g) gewöhnlichen Sauerstoff mit Wasserstoff. Streng genommen wäre es richtiger

$$(2\,\mathrm{H_2,\ O_2}) = 2 \times 67\,520$$

zu schreiben, allein ein Irrtum ist in solchen und ähnlichen Fällen wohl ausgeschlossen.

Gesetz der konstanten Wärmesummen. Lassen wir ein System verschiedenartige chemische Umsetzungen erleiden, um es schliesslich wieder auf den Anfangszustand zurückzubringen, so muss die mit den Prozessen verbundene Wärmetönung in Summa gleich Null sein, weil anderenfalls ein Verlust oder Gewinn an Energie zu verzeichnen wäre, was dem ersten Hauptsatze widerstreitet. Bringen wir das System auf zwei verschiedenen Wegen zu dem gleichen Endresultate, so muss hiernach beide Male dieselbe Wärmetönung auftreten, d. h. die Energiedifferenz zwischen zwei gleichen Zuständen des Systems muss die gleiche sein, unabhängig, auf welchem Wege es von dem einen in den anderen Zustand übergeführt wird. Es ist sehr bemerkenswert, dass dieser Satz, welcher natürlich nicht nur für chemische Systeme, sondern allgemeine Gültigkeit besitzt, von Hess [1]) bereits 1840, also früher als das Gesetz von der Erhaltung der Energie aus verschwommenen Vorahnungen über die Schwelle des Bewusstseins der naturwissenschaftlichen Welt getreten war, mit grösster Klarheit als das Gesetz der konstanten Wärmesummen ausgesprochen und experimentell sicher begründet wurde.

Zur Verdeutlichung des Satzes der konstanten Wärmesummen diene folgendes Beispiel; wir betrachten ein aus 1 Mol Ammoniak (NH_3), 1 Mol Chlorwasserstoff (HCl) und einer grossen Menge Wasser gebildetes System in den beiden Zuständen: 1. die drei Stoffe befinden sich voneinander getrennt und 2. die drei Stoffe bilden eine homogene Lösung von Chlorammonium in sehr viel Wasser. Wir können aus dem ersten Zustande zum zweiten auf zwei verschiedenen Wegen gelangen, indem man einerseits zunächst die beiden Gase sich zu festem Salmiak verbinden lässt und letzteren in Wasser auflöst, und indem man anderseits die beiden Gase einzeln von Wasser absorbieren lässt und die so entstandenen Lösungen zur gegenseitigen Neutralisation bringt. Die entsprechenden Wärmetönungen betrugen:

Erster Weg	Zweiter Weg
$(NH_3, HCl) = +\ 42100$ cal.	$(NH_3, aq.) = +\ 8400$ cal.
$(NH_4Cl, aq.) = -\ 3900$ „	$(HCl, aq.) = +\ 17300$ „
	$(NH_3, aq., HCl\ aq.) = +\ 12300$ „
$(NH_3, HCl, aq.) = +\ 38200$ cal.	$(NH_3\ HCl, aq.) = +\ 38000$ cal.

In der Tat ergibt sich die Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und Endzustand des Systems in beiden Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler gleich.

Der Satz der Konstanz der Wärmesummen ist für die praktische Thermochemie von ganz ausserordentlicher Wichtigkeit und von vielseitiger Anwendung. Für die direkte Untersuchung im Kalorimeter sind nur wenige Reaktionen geeignet, weil es für die Genauigkeit der Messung unbedingt erforderlich ist, dass die Reaktion sich leicht hervorrufen lässt, schnell verläuft, um nicht durch Wärmestrahlung allzu

[1]) Ostwalds Klassiker Nr. 9.

grosse Verluste zu haben, und frei von Nebenreaktionen ist, die häufig sich nicht in Rechnung setzen lassen. Fast immer aber gelingt es in den Fällen, wo die Bedingungen der Schnelligkeit, Vollständigkeit und Einfachheit des Verlaufes nicht erfüllt sind, auf Umwegen zum Ziele zu gelangen, indem man durch Zuhilfenahme geeigneter Zwischenkörper das System von dem einen in den anderen der beiden Zustände überführt, deren Energiedifferenz gemessen werden soll. So ist es uns nicht möglich, die Energiedifferenz zwischen Holzkohle und Diamant direkt zu bestimmen, weil eben die Ueberführung der einen Modifikation in die andere sich nicht bewerkstelligen lässt. Verwandeln wir aber Holzkohle und Diamant mit Hinzuziehung eines Zwischenkörpers in die gleiche Verbindung, so liefert die Differenz dieser beiden Wärmemengen den Wärmewert der Umwandlung aus der einen Modifikation in die andere.

Ein derartiger, sehr häufig benutzter Zwischenkörper ist der Sauerstoff; als z. B. in der kalorimetrischen Bombe (s. w. u.) die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs verbrannt wurden, ergab sich für

		Diff.
amorphe Kohle	97650	2840
Graphit	94810	500
Diamant.	94310	

es würden somit beim Uebergang von 12 g Holzkohle in Graphit 2840, beim Uebergang von 12 g Graphit in Diamant 500 cal. entwickelt werden. Auf dem gleichen Wege lässt sich die Bildungswärme der organischen Verbindungen aus dem Wärmewerte ihrer Verbrennung in Sauerstoff ermitteln, bei welchem Vorgange die Verbindung von unbekannter in Verbindungen von bekannter Bildungswärme (CO_2, H_2O etc.) übergeführt wird (s. w. u.). Die Energiedifferenz von (H_2, J_2) und 2(HJ) ist ebenfalls keiner direkten Messung zugänglich, weil Wasserstoff und Jod sich nur äusserst langsam und träge miteinander verbinden; wenn wir aber Jodwasserstoff in Wasser lösen, mit Kali neutralisieren, das Jod durch Chlor in Freiheit setzen, das gebildete Chlorkalium in Kali und Salzsäure zerlegen, die Salzsäure wiederum in Chlor und Wasserstoff spalten, so sind wir mittels der Zwischenkörper H_2O, KOH und Cl_2 von gasförmigem Jodwasserstoff zu freiem Wasserstoff und freiem Jod gelangt, und zwar mittels Reaktionen, die schnell und glatt in dem einen oder anderen Sinne verlaufen und deren Wärmetönung demgemäss einzeln gut messbar ist. In der Tat hat man auf diesem Wege die Bildungswärme des gasförmigen Jodwasserstoffs bestimmt.

Einfluss der Temperatur auf die Wärmetönung. Wenn wir die gleiche Reaktion einmal bei der Temperatur t_1, sodann bei t_2 sich abspielen lassen, so wird in beiden Fällen die Wärmetönung eine verschiedene sein, und zwar möge sie U_1 und U_2 betragen. Nun können

wir folgenden Kreisprozess uns ausgeführt denken. Bei der Temperatur t_1 lassen wir die Reaktion vor sich gehen, wobei die Wärmemenge U_1 entwickelt wird; hierauf erhöhen wir die Temperatur des Systems auf t_2, wobei es der Zufuhr von $(t_2 - t_1)\, c'$ cal. bedarf, wenn c' die Wärmekapazität der bei der Reaktion entstandenen Stoffe bedeutet; wenn wir nun die Reaktion bei t_2 im entgegengesetzten Sinne vor sich gehen lassen und hierauf wieder auf t_1 abkühlen, so wird einerseits die Wärmemenge U_2 gebunden, anderseits diejenige $(t_2 - t_1)\, c$ abgegeben, worin c die Wärmekapazität der reagierenden Stoffe bedeutet, und das System ist wieder zum Anfangszustande zurückgekehrt. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie liefert hier die Beziehung, dass vom Systeme ebensoviel Wärme aufgenommen wie abgegeben ist, dass also

$$U_2 + (t_2 - t_1)\, c' = U_1 + (t_2 - t_1)\, c$$

oder

$$\frac{U_2 - U_1}{t_2 - t_1} = c - c'$$

sein muss; der Ueberschuss der Wärmekapazität der reagierenden über die der gebildeten Stoffe liefert also die Zunahme der Wärmetönung pro Grad Temperaturerhöhung. Da nun die spezifischen Wärmen der in der Reaktionsgleichung vorkommenden Stoffe der direkten Messung einzeln zugänglich sind, so lässt sich der Temperaturkoeffizient der Wärmetönung auf diesem indirekten Wege sehr viel genauer bestimmen, als durch unmittelbare Messung der Wärmetönung bei zwei verschiedenen Temperaturen möglich wäre. Die obige Gleichung ergibt sich übrigens auch direkt durch Anwendung des S. 9 abgeleiteten allgemeinen Satzes.

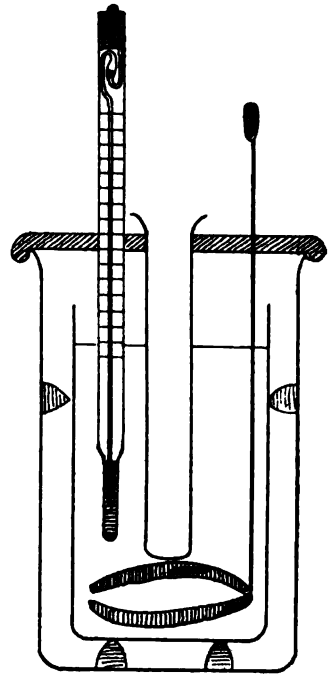
Wir sind S. 180 zu dem Satze gelangt, dass die spezifische Wärme starrer Verbindungen eine additive Eigenschaft ist, dass mit anderen Worten bei der Vereinigung fester Stoffe zu einer festen Verbindung die Wärmekapazität ungeändert bleibt; nach dem Obigen kann dies Gesetz dahin erweitert werden, dass die Verbindungswärme fester Stoffe von der Temperatur unabhängig ist. Die Ausführung der Rechnung an speziellen Fällen lehrt, dass der Temperaturkoeffizient der Verbindungswärme von Stoffen wie Jod und Silber jedenfalls kleiner als 0,0001 sein muss. — In jedem Falle ist natürlich thermochemischen Angaben Auskunft über die Temperatur beizufügen, bei welcher die Messungen angestellt sind.

Thermochemische Methoden. Die thermochemischen Methoden sind diejenigen der Kalorimetrie überhaupt, deren Grundzüge man in jedem Lehrbuche der Physik entwickelt findet. Weitaus am häufigsten bedient man sich des Wasserkalorimeters, doch kommt in neuerer Zeit auch zuweilen das Bunsensche Eiskalorimeter zur Verwendung, besonders wenn es sich um Messungen sehr kleiner Wärmemengen handelt. Die mit letzterem Apparate gewonnenen Zahlen gelten natürlich für

0° und sind daher nicht unmittelbar vergleichbar mit denen, die mittels des Wasserkalorimeters erhalten wurden und sich gewöhnlich auf eine in der Nähe von 18° gelegene Temperatur beziehen. Bei der Umrechnung der verschiedenen Beobachtungen sind die S. 12 wegen der Energieeinheit gemachten Bemerkungen zu beachten; wir werden natürlich auch hier wie in allen Fällen die auf Wasser von 18° bezogene Kalorie zu Grunde legen.

Da auch bei schnell verlaufenden chemischen Reaktionen es einer gewissen Zeit bedarf, ehe sich die Reaktionswärme gleichmässig dem Kalorimeter mitgeteilt hat, so muss wegen der während des Versuchs durch Strahlung abgegebenen oder aufgenommenen Wärme korrigiert werden; man ermittelt diese Korrektion bekanntlich in der Weise, dass man den Gang des Thermometers einige Zeit vor Beginn und nach Beendigung des eigentlichen Versuchs beobachtet[1]). Diese Korrektion bedingt die gefährlichste Fehlerquelle bei thermochemischen Messungen, und es muss daher die Versuchsanordnung so getroffen werden, dass jene Korrektion einen möglichst kleinen Betrag annimmt. Dies wird durch Innehaltung folgender Bedingungen erfüllt:

Fig. 31.



1. Die Reaktion, deren Wärmetönung zu bestimmen ist, muss sich möglichst schnell abspielen.

2. Die Wärmekapazität des Kalorimeters muss möglichst gross und so die von der Reaktionswärme erzeugte Temperaturänderung des Kalorimeters möglichst klein gemacht werden.

Die zweite Bedingung verlangt also die Anwendung empfindlicher Thermometer, um die Temperaturänderung noch sicher (z. B. auf ein Tausendstel ihres Betrages) messen zu können. Ausgezeichnet eignet sich das S. 261 beschriebene Thermometer nach Beckmann, das noch Tausendstelgrade zu schätzen und daher mit einer Temperaturerhöhung von einem Grade und darunter genaue Messungen anzustellen gestattet. Nebenstehende Abbildung (Fig. 31) zeigt ein mit einfachen Mitteln leicht herzustellendes Modell eines Kalorimeters, dessen ich mich gelegentlich[2]) auf Vorschlag Ostwalds bediente. Innerhalb eines weiten Becherglases ruht auf Korkschneiden, die mit Siegellack festgekittet

[1]) Näheres darüber siehe die Handbücher der Physik oder z. B. Ostwald, Allg. Chem. 2. Aufl. S. 572 (1891).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2. 23 (1888).

sind, ein zweites, engeres, oben abgesprengtes Becherglas. Durch einen Holzdeckel, der auf dem äusseren Becherglase aufliegt, gehen ein Beckmannsches Thermometer, ein dünnwandiges Reagierglas, in welchem die Reaktion vor sich geht, und ein aus Messing oder besser aus Platin gefertigter Rührer, an dessen oberem Ende ein aus schlechtleitendem Materiale (Hartgummi, Holz) gefertigter kleiner Griff sich befindet. Will man Verdünnungs- oder Lösungswärme messen, so kommt die Substanz in den Reagierzylinder, dessen Boden nach erfolgtem Temperaturausgleich mittels eines Glasstabes durchstossen wird. Ein Vorteil des Apparates ist seine Durchsichtigkeit; wenn das innere Becherglas etwa ein Liter fasst, so beträgt ferner der Wasserwert von Glas, Rührer, Thermometer u. s. w. nur wenige Prozent der gesamten Wärmekapazität. Mit geringfügigen Abänderungen ist das beschriebene Universalkalorimeter auch zur Messung von spezifischen Wärmen, Schmelzwärmen u. s. w. brauchbar. — Operiert man mit Salzlösungen, so ist die S. 107 bezüglich ihrer Wärmekapazität mitgeteilte Regel von Wichtigkeit. — Einen Apparat zur Untersuchung der Thermochemie sehr verdünnter Lösungen, der äusserst kleine Wärmemengen zu messen gestattet, hat v. Steinwehr angegeben[1]).

Auf die Bestimmung von Verbrennungswärmen werden wir noch weiter unten zu sprechen kommen; eine Methode, um die Reaktionswärmen aus der Aenderung chemischer Gleichgewichtszustände theoretisch berechnen zu können, werden wir im zweiten und dritten Kapitel dieses Buches kennen lernen.

Historisch sei noch bemerkt, dass neben Hess, Andrews, Graham, Marignac, Favre und Silbermann u. a. die thermochemische Untersuchung der verschiedensten Reaktionen besonders von J. Thomsen (seit 1853) in Kopenhagen und Berthelot (seit 1865) in Paris in Angriff genommen und systematisch durchgeführt wurde[2]).

Gase und Lösungen. Da die innere Energie von Gasen, wie wir bereits S. 46 sahen, mit ihrem Volumen sich nicht ändert, so ist die Reaktionswärme unabhängig von der Dichte der reagierenden Gase; ebenso sind Vermischungen von Gasen ohne Einfluss. Natürlich gelten diese Sätze nur, wenn keine äussere Arbeit, etwa durch Zurückdrängung des Atmosphärendruckes, geleistet wird; geschieht dies, so verkleinert sich die Reaktionswärme um einen der gegen den Atmosphärendruck

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **36.** 185 (1901).

[2]) Thomsen hat seine Messungen in dem Werke „Thermochemische Untersuchungen", Leipzig 1882—1886, Berthelot die seinigen im „Essai de mécanique chimique", Paris 1879, zusammengestellt. Vgl. auch Naumann, „Thermochemie", Braunschweig 1882, und H. Jahn, „Thermochemie", Wien 1892. Zusammenstellungen der thermochemischen Daten verschiedener Beobachter findet man im Chemikerkalender u. s. w.; die im Folgenden mitgeteilten Zahlenangaben sind grossenteils der kritischen und sehr vollständigen Zusammenstellung Ostwalds, Allg. Chem. 2. Aufl. Band II, Leipzig 1893, entnommen. — Eine neuere Zusammenstellung verdankt man Berthelot („Thermochimie", Paris 1897).

geleisteten Arbeit äquivalenten Betrag (S. 578). Bei stark komprimierten Gasen, die sich bei blosser Dilatation (ohne Leistung äusserer Arbeit) abkühlen, würde obiger Satz selbstverständlich nicht mehr genau zutreffen.

Vollständig analog liegen die Verhältnisse bei verdünnten Lösungen; da auch die Energie gelöster Stoffe unabhängig von der Konzentration (S. 149) ist, so hat letztere keinen Einfluss auf die Reaktionswärme eines gelösten Stoffes; die Energie von (A aq.) ist unabhängig von der Verdünnung der Lösung, worin die Berechtigung zur Einführung dieses Symbols (S. 580) liegt. Bestimmt man z. B. die Lösungswärme eines Stoffes in viel Wasser, so ist dieselbe unabhängig von der angewandten Wassermenge; bestimmt man die Verbindungswärme eines Metalls mit Säure, so ist dieselbe unabhängig von der Konzentration der Säure, wenn letztere in viel Wasser gelöst ist u. s. w. Dies ist in der Regel nicht mehr der Fall bei konzentrierten Lösungen, wenn sie nämlich bei der Verdünnung merkliche Wärmeerscheinungen liefern; so ist z. B. die Auflösungswärme des Zinks in konzentrierter Schwefelsäure eine andere als in verdünnter.

Von der Verdünnungswärme war schon S. 115 die Rede; hier sei nur noch daran erinnert, dass z. B. die Gleichung

$$(H_2SO_4 + 3H_2O) + 2(H_2O) - (H_2SO_4 + 5H_2O) = 1970$$

besagt, dass beim Hinzufügen von weiteren zwei H_2O zu einer Lösung von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 3H_2O$ 1970 cal. entwickelt werden, und ferner dass die Verdünnungswärme sowohl positiv, wie bei der Schwefelsäure, als auch negativ, wie beim Salpeter, sein kann.

Aggregatzustandsänderungen. Wenn eine Substanz eine Aenderung des Aggregatzustandes erfährt, sei es, dass dieselbe in Verdampfung, Gefrieren, Sublimieren, oder sei es schliesslich, dass sie in einem Uebergange aus einer Modifikation in eine andere besteht, so ändert sich stets ihr Energieinhalt und um den gleichen Betrag natürlich auch die Reaktionswärme. Insbesondere ist bei Reaktionen, bei denen Niederschläge ausfallen, auf die Modifikation letzterer zu achten; fällt man z. B. aus Quecksilberchloridlösung mittels Jodkaliums Quecksilberjodid, so scheidet sich zunächst die gelbe Modifikation ab, die sich aber alsbald in die stabilere rote umwandelt, was eine nachträgliche Wärmetönung bedingt. Die wohl gelegentlich geäusserte Vermutung, dass allotrope Aenderungen, die exothermisch verlaufen, mit einer Zunahme der Dichte verbunden sind, hat sich bei einer eingehenderen Untersuchung[1]) nicht bestätigt.

Es beträgt z. B. die Energiedifferenz zwischen Wasser von 100° und Wasserdampf von der gleichen Temperatur

$$(H_2O \text{ flüssig}) - (H_2O \text{ gasf.}) = 536{,}4 \times 18 - 2 \times 373 = 8910,$$

weil die Verdampfungswärme von 1 g Wasser zu 536,4 (S. 62) ge-

[1]) Petersen, Zeitschr. physik. Chem. 8. 601 (1891).

funden wurde und die äussere geleistete Arbeit $2\,T = 746$ ausmacht. Die Energiedifferenz zwischen Eis und flüssigem Wasser beträgt

$$(H_2O \text{ fest}) - (H_2O \text{ flüssig}) = 79 \times 18 = 1422,$$

weil beim Gefrieren von 1 g Wasser 79 cal. frei werden. Die äussere Arbeit hat wegen der geringen Volumänderung hier nur einen minimalen Betrag. Die Energiedifferenz zwischen 1 g-Atom der rhombischen und der monosymmetrischen Modifikation des Schwefels beträgt z. B.

$$(S_r) - (S_m) = 32 \times 2{,}52 = 80{,}6.$$

Es ist daher thermochemischen Angaben in allen Fällen, wo ein Zweifel obwalten kann, Auskunft darüber beizufügen, in welchem Aggregatzustande bezw. in welcher Modifikation die reagierenden und gebildeten Substanzen sich befanden.

Lösungswärmen. Unter Lösungswärme versteht man, wie schon S. 580 erwähnt, die Wärmemenge, die bei der Auflösung eines Mols der Substanz in einer grossen Menge des Lösungsmittels entwickelt wird. Kennt man die Verdünnungswärme der Substanz, so vermag man natürlich auch die Wärmemenge zu berechnen, wenn man sie zu beliebig grosser Konzentration auflöst. Die Wärmemenge, die man beobachten würde, wenn man die Substanz gerade zur Sättigung auflöst, ist von der soeben definierten Lösungswärme immer mehr oder minder verschieden und hat sogar bisweilen ein entgegengesetztes Vorzeichen wie jene.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Wärmemengen bei Auflösung einiger Substanzen in viel Wasser bei 18—20° verzeichnet[1]):

Gasförmige Stoffe.

Substanz	Formel	Lösungswärme
Chlor	Cl_2	+ 4 870
Kohlendioxyd	CO_2	+ 5 880
Ammoniak	NH_3	+ 8 430
Fluorwasserstoff	HF	+ 11 800
Chlorwasserstoff	HCl	+ 17 310
Bromwasserstoff	HBr	+ 19 940
Jodwasserstoff	HJ	+ 19 210

[1]) Nach Horstmann, Theoret. Chemie S. 502, Braunschweig 1885.

Flüssige Stoffe.

Substanz	Formel	Lösungswärme
Methylalkohol	CH_4O	+ 2000
Aethylalkohol	C_2H_6O	+ 2540
Propylalkohol	C_3H_8O	+ 3050
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	+ 5940
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	+ 420
Schwefelsäure	SO_4H_2	+ 17850

Feste Stoffe.

Substanz	Formel	Lösungswärme
Kaliumhydroxyd	KOH	+ 12500
Kaliumhydroxyd (krist. Hydrat)	$KOH + 2H_2O$	— 30
Lithiumchlorid	LiCl	+ 8440
Natriumchlorid	NaCl	— 1180
Kaliumchlorid	KCl	— 4440
Natriumbromid	NaBr	— 190
Natriumbromid (Hydrat)	$NaBr + 2H_2O$	— 4710
Kaliumsulfat	K_2SO_4	— 6380
Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	— 3300
Natriumacetat	$NaC_2H_3O_2$	+ 4200
Natriumbenzoat	$NaC_7H_5O_2$	+ 800
Benzoesäure	$C_6H_5CO_2H$	— 6700
Chlorsilber	AgCl	— 15800
Bromsilber	AgBr	— 20200
Jodsilber	AgJ	— 26600
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	— 800

Die Lösungswärme der Gase enthält noch die äussere Arbeit; um die Wärmetönung der Auflösung zu erhalten, ist daher von den oben mitgeteilten Zahlen noch + 580 zu subtrahieren. Die bisher untersuchten Gase lösen sich sämtlich unter Wärmeentwicklung; auch für die Flüssigkeiten trifft dies wenigstens in der Regel zu, während die festen Stoffe bisweilen unter Wärmeentwicklung, häufiger jedoch unter Wärmeabsorption sich lösen. Die Erklärung hiervon ist sehr einfach: geht man von der sehr wahrscheinlichen Annahme aus, dass ein gasförmiger Stoff stets eine positive Lösungswärme besitzt, so wird er im flüssigen Zustande unter Wärmebindung oder unter Wärmeentwicklung sich lösen, je nachdem seine Verdampfungswärme die Lösungswärme übersteigt oder nicht, und ebenso wird für das Zeichen der Lösungswärme im festen Zustande die Differenz von Subli-

mationswärme und Lösungswärme im gasförmigen Zustande massgebend sein. Das eben mitgeteilte Verhalten der Lösungswärme für die verschiedenen Aggregatzustände ist also dahin zu deuten, dass die Lösungswärme im gasförmigen Zustande in der Regel grösser ist als die Verdampfungswärme, aber häufig kleiner als die um die Schmelzwärme vergrösserte Verdampfungswärme, d. h. die Sublimationswärme.

Im allgemeinen, besonders beim Vergleiche schwer löslicher und chemisch analoger Stoffe, findet man die Präzipitationswärme (= negativer Wert der Lösungswärme) um so grösser, je schwerer löslich die Substanz ist[1]).

Wir werden weiter unten einen Weg kennen lernen, um auch die Lösungswärme sehr schwer löslicher Salze sicher zu bestimmen. Die Differenz der Lösungswärme einer Substanz in zwei Lösungsmitteln würde natürlich die Wärmeerscheinungen bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln (S. 482) berechnen lassen.

Bildungswärme. Unter der Bildungswärme einer chemischen Verbindung versteht man die Energiemenge, die bei Bildung der Verbindung aus den sie zusammensetzenden Elementen nach aussen abgegeben wird. Dieselbe ist das thermochemische Charakteristikum der betreffenden Verbindung; kennt man die Bildungswärme aller der Stoffe, die sich an einer beliebigen chemischen Reaktion beteiligen, so kennt man auch die Wärmetönung dieser Reaktion. Wir können uns nämlich die auf der linken Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Substanzen zunächst in die Elemente zerlegt und hierauf die Elemente zu den Substanzen vereinigt denken, die sich auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung befinden; dann wird im ersten Stadium der Reaktion eine Wärmemenge absorbiert, die der Summe der Bildungswärmen der auf der linken Seite der Gleichung stehenden Substanzen und im zweiten Stadium eine Wärmemenge entwickelt, die der Summe der Bildungswärme der auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Substanzen entspricht. Ob der chemische Prozess tatsächlich so verläuft, kommt natürlich gar nicht in Betracht, weil die Aenderung der Gesamtenergie jedes Systems unabhängig von dem Wege ist, auf dem es die Aenderung zurücklegt. Wir erhalten so den Satz:

Die Wärmetönung einer Reaktion ist gleich der Summe der Bildungswärmen der entstandenen, vermindert um die Summe der Bildungswärmen der verschwundenen Moleküle.

Im folgenden seien einige Bildungswärmen mitgeteilt, die bei späteren Rechnungen Verwendung finden werden; die Zahlen beziehen sich wie immer auf konstantes Volum, d. h. sie sind wegen etwaiger

---

[1]) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] **18.** 241 (1876).

Leistung äusserer Arbeit korrigiert. Die Bemerkungen der letzten Kolumne beziehen sich auf den Zustand der reagierenden Substanzen.

Reaktion	Wärmetönung	Bemerkung
$2H + O = H_2O$	+ 67520	Flüssiges Wasser
$C + 2O = CO_2$	+ 94300	Diamant
$C + O = CO$	+ 26600	Diamant
$S + 2O = SO_2$	+ 71080	Rhombischer Schwefel
$H + F = HF$	+ 38600	Gasf. Fluor
$H + Cl = HCl$	+ 22000	Gasf. Chlor
$H + Br = HBr$	+ 8400	Fl. Brom
$H + J = HJ$	− 6100	Festes Jod
$N + 3H = NH_3$	+ 12000	—
$N + O = NO$	− 21600	—
$N + 2O = NO_2$	− 7700	Dissoziiertes Stickstoffdioxyd
$2N + 4O = N_2O_4$	− 2600	Bimolekulares Stickstoffdioxyd
$K + F = KF$	+ 109500	—
$K + Cl = KCl$	+ 105600	—
$K + Br = KBr$	+ 95300	—
$K + J = KJ$	+ 80100	—

Aus der Wärmetönung einer Reaktion und der Wärmekapazität C der entstandenen Produkte kann man natürlich die Temperaturerhöhung berechnen, die infolge der Reaktionswärme eintritt (Flammentemperaturen); es ist nämlich

$$\int_{t_0}^{t} C\,dt = q,$$

wenn t_0 die Anfangs-, t die Endtemperatur bedeuten. C muss natürlich als Temperaturfunktion gegeben sein. Vgl. hierüber z. B. Nernst und Schönflies, Mathemat. Behandl. der Naturwissensch. II. Aufl. S. 136. München 1898.

Verbrennungswärme organischer Verbindungen. Während wir dank den Bemühungen der oben angeführten Forscher die Wärmetönung fast aller wichtigeren Reaktionen der anorganischen Chemie entweder den Tabellen direkt zu entnehmen oder indirekt sicher zu berechnen im stande sind, befinden wir uns nicht in der gleichen günstigen Lage gegenüber vielen Reaktionen der Kohlenstoffverbindungen; der Grund hiervon ist einfach der, dass die Zahl der schnell und ohne Bildung von Nebenprodukten verlaufenden Reaktionen, die ja allein zur thermochemischen Untersuchung sich eignen, hier viel geringer ist als dort. Nur eine Reaktion gibt es, die in allen Fällen schnell und glatt verläuft, nämlich die Verbrennung der Verbindung in überschüssigem Sauerstoff, wobei sämtlicher Kohlenstoff zu Kohlensäure und sämtlicher Wasserstoff zu Wasser oxydiert wird; daher bediente sich denn auch die organische Thermochemie vorwiegend der gleichen Reaktion, welche die analytische Chemie be-

kanntlich seit langem bei der Elementaranalyse anwendet, eben der Verbrennung.

Was die experimentelle Seite anbelangt, so besteht die gegenwärtig fast ausschliesslich angewandte Methode darin, dass man die Substanz innerhalb einer stählernen, gut emaillierten Kapsel, die mit Sauerstoff von etwa zwanzig Atmosphären beschickt wird, mittels eines durch einen galvanischen Strom glühend gemachten Eisendrahts entzündet (Berthelots kalorimetrische Bombe); der Apparat befindet sich innerhalb eines Wasserkalorimeters, das die entwickelte Wärmemenge aufnimmt.

Man erhält so natürlich die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen, oder die Verbrennungswärme schlechthin, die der Aenderung der Gesamtenergie entspricht; die Verbrennungswärme bei konstantem Drucke erhält noch den sozusagen zufälligen Betrag der äusseren Arbeit und wird erhalten, indem man von jener so viel mal $2\,T$ abzieht, wie Moleküle mehr gebildet werden, als verschwinden.

Aus der Verbrennungswärme kann man die Bildungswärme sofort berechnen, indem man jene von der Summe der Bildungswärmen des entstandenen flüssigen Wassers (67500 pro Molekül) und der entstandenen Kohlensäure (94300 pro Molekül) und eventuell der gebildeten schwefligen Säure (71100 pro Molekül) subtrahiert, und zwar erhält man bei Benützung dieser Zahlen die Bildungswärme aus Diamant, gasförmigem Sauerstoff und Wasserstoff und eventuell rhombischem Schwefel bei der Versuchstemperatur.

Da für die wichtigsten organischen Verbindungen die Verbrennungswärmen bestimmt und somit auch die Bildungswärmen bekannt sind, so kann man nach S. 590 die Wärmetönungen aller Reaktionen zwischen diesen Verbindungen berechnen. Es ist sogar nicht einmal notwendig, die Bildungswärmen zu berechnen, sondern man erhält offenbar die Wärmetönung jeder Reaktion aus der Summe der Verbrennungswärmen der verschwundenen, vermindert um die Summe der Verbrennungswärmen der gebildeten Stoffe. Allein das Resultat derartiger Rechnungen wird häufig sehr ungenau, indem die Reaktionswärme aus der Differenz nur wenig verschiedener Grössen resultiert, in denen die Beobachtungsfehler naturgemäss einen sehr hohen prozentischen Betrag erreichen. So beträgt z. B. die Verbrennungswärme der Fumarsäure 320300, diejenige der geometrisch isomeren Maleïnsäure 326900; somit würden hiernach beim Uebergang der Maleïnsäure in die stabilere Fumarsäure 6600 cal. entwickelt werden. Allein letztere Zahl ist äusserst unsicher, denn selbst wenn die Beobachtungsfehler bei Bestimmung der Verbrennungswärmen nur 0,5 Prozent betragen sollten, so würde ihre Differenz bis auf fast 50 Prozent unsicher werden.

Ueber die Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution war bereits S. 318 die Rede. Es folge hier noch die Aufzählung von Verbrennungswärmen einiger wichtiger Substanzen, und

zwar, zur Vermeidung von Nullen, ausgedrückt, wie S. 320, in grossen Kalorien (= 1000 cal.):

Aethylalkohol	340
Mannit	727
Zellulose	680
Rohrzucker	1355
Essigsäure	210
Benzoesäure	772
Aethylacetat	554
Harnstoff	152.

Der Bildung des Aethylacetats aus Säure und Alkohol (S. 445) würde nach diesen Zahlen eine Wärmetönung von

$$340 + 210 - 554 = -4,$$

also ein ziemlich geringfügiger Betrag entsprechen.

Thermochemie der Elektrolyte. Die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation hat auch über die Bedeutung der Wärmetönungen von in Salzlösungen sich abspielenden Reaktionen neues Licht geworfen und einige vorher empirisch gefundene Regeln in einfacher Weise als notwendige Folgerungen der Theorie erklärt.

Wenn man zwei Lösungen vollständig dissoziierter Elektrolyte mischt, so findet, vorausgesetzt, dass die Ionen beider Elektrolyte nicht zu einem elektrisch neutralen Moleküle oder einem neuen Ionenkomplexe zusammentreten, offenbar keine Wärmeentwicklung statt; dieser Fall liegt z. B. beim Vermischen der meisten Salzlösungen vor. Die Erfahrung bestätigt diesen Schluss; das sogenannte Gesetz der Thermoneutralität von Salzlösungen ist nämlich nichts anderes als Ausdruck der Erfahrung, dass Salzlösungen beim Vermischen (wenn nicht Bildung von Niederschlägen statt hat) keine Wärmeerscheinungen liefern.

Es seien AB und $A'B'$ zwei Salze, die dem Gesetze der Thermoneutralität Folge leisten; dann liefert also die Vermischung

$$(AB \text{ aq.}) + (A'B' \text{ aq.}) = (AB, A'B' \text{ aq.})$$

keine merkliche Wärmetönung; dasselbe gilt nun aber auch für die Vermischung

$$(AB' \text{ aq.}) + (A'B \text{ aq.}) = (AB', A'B \text{ aq.});$$

die in beiden Fällen entstandenen und durch die auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Symbole bezeichneten Lösungen sind nun aber identisch; somit wird

$$(AB \text{ aq.}) - (AB' \text{ aq.}) = (A'B \text{ aq.}) - (A'B' \text{ aq.})$$

oder in Worten: die Differenz der Bildungswärmen zweier Salzlösungen mit einem gemeinsamen Ion ist eine für die beiden anderen Radikale charakteristische Konstante und unabhängig von der Natur des gemeinsamen Ions.

So ist z. B.

$$\begin{array}{ll} H + Cl + aq. = (HCl\ aq.) & + 39320 \\ H + J + aq. = (HJ\ aq.) & + 13170 \\ \hline Cl + (HJ\ aq.) = J + (HCl\ aq.) & + 26150; \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} K + Cl + aq. = (KCl\ aq.) & + 101170 \\ K + J + aq. = (KJ\ aq.) & + 75020 \\ \hline Cl + (KJ\ aq.) = J + (KCl\ aq.) & + 26150; \end{array}$$

es ergibt sich also in der Tat

$$(HJ\ aq.) - (HCl\ aq.) = (KJ\ aq.) - (KCl\ aq.);$$

wenn man bei einem in verdünnter wässeriger Lösung befindlichen Jodid das Jod durch Chlor ersetzt, so beobachtet man also stets die gleiche Wärmeentwicklung (26150 cal.). Es handelt sich eben in diesen Fällen stets um die gleiche Reaktion, nämlich den Ersatz des Jodions durch das Chlorion; substituieren wir dagegen im gelösten Kaliumjodat (KJO_3) das Jod durch Chlor, so würde man eine ganz andere Wärmetönung, nämlich eine Absorption von 31700 anstatt einer Entwicklung von 26150 cal. beobachten, weil hier Jod und Chlor keine Ionen sind und somit eine ganz andere Reaktion sich abspielt.

Anders liegt die Sache in dem Falle, wo die Vermischung einen Zusammentritt der Ionen zu einem elektrisch neutralen Moleküle zur Folge hat, das in Lösung verbleiben oder auch ausfallen kann. Das wichtigste derartige Beispiel für den ersteren Fall haben wir bereits S. 502 im Neutralisationsvorgange kennen gelernt; mischt man eine starke Säure und eine starke Basis, so treten die Wasserstoff- und Hydroxylionen fast vollständig zum Moleküle des Wassers zusammen. Das negative Ion der Säure und das positive Ion der Base bleiben in Freiheit, wenn, wie z. B. stets bei einwertigen Basen und Säuren, das aus ihnen kombinierte Salz weitgehend dissoziiert ist. Wir erhalten so den wichtigen Satz, dass die Neutralisation einer starken Base durch eine starke Säure stets die gleiche Wärmetönung liefern muss. Nachfolgende Tabelle lehrt, wie ausgezeichnet die Erfahrung diesen Satz bestätigt.

Säure und Basis	Neutralisationswärme
Chlorwasserstoff und Natron	13700
Bromwasserstoff „ „	13700
Salpetersäure „ „	13700
Jodsäure „ „	13800
Chlorwasserstoff und Lithion	13700
„ „ Kali	13700
„ „ Baryt	13800
„ „ Kalk	13900

Bei den zweisäurigen Basen beziehen sich die Zahlen natürlich nicht auf ein Molekül, sondern auf ein Aequivalent der Base. Die Bedeutung der Zahlen ist also (wenn man von der geringfügigen Korrektion absieht, welche durch die nicht vollständige Dissoziation bedingt wird) einfach die, dass sie die Wärmeentwicklung der Reaktion

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = H_2O$$

angibt, oder in der Sprache der Thermochemie erhalten wir

$$(\overset{+}{H}\ aq.,\ \overset{-}{OH}\ aq.) = 13700.$$

Wenn Säure oder Basis nur teilweise elektrolytisch dissoziiert sind, so ändert sich die Neutralisationswärme um den Energiebetrag, der bei der Aufspaltung in die Ionen ins Spiel tritt. Tatsächlich zeigen die folgenden Beispiele, dass die Neutralisationswärme unter diesen Umständen merklich verschiedene Werte annimmt; es ergab sich für die Neutralisationswärme folgender schwacher Säuren durch Natron oder Kali:

Säure	Neutralisationswärme	Dissoziationswärme
Essigsäure	13 400	+ 300
Dichloressigsäure	14 830	— 1130
Phosphorsäure	14 830	— 1130
Flusssäure	16 270	— 2570

Wären die Säuren völlig dissoziiert, so würden wir eine Wärmeentwicklung von 13700 bei der Neutralisation erhalten; die Abweichung von diesem Normalwert ist auf Rechnung der elektrolytischen Dissoziation zu setzen. Die Differenzen sind in der letzten Spalte verzeichnet und bedeuten also die Wärmemenge, die bei der elektrolytischen Dissoziation der betreffenden Säure verbraucht wird; sie dürfen natürlich nur den Wert ungefährer Schätzung beanspruchen, weil sie einerseits als aus der Differenz zweier nicht sehr verschiedener Wärmemengen erhalten, mit erheblichen Beobachtungsfehlern behaftet sind, und anderseits die Voraussetzungen der Berechnung nur mangelhaft zutreffen, dass die Säure gar nicht, Base und Neutralsalz aber vollständig dissoziiert sind[1]). Immerhin sind diese Zahlen, zu denen wir im nächstfolgenden Kapitel auf einem völlig unabhängigen Wege gelangen werden, wohl geeignet, uns einen Begriff von dem Betrag der Energieänderungen zu liefern, die mit der Spaltung in die Ionen verbunden sind. Da fällt zunächst auf, dass bei

[1]) Die Verdünnungswärme einiger schwacher Säuren in verdünnten Lösungen, aus der sich die Dissoziationswärme berechnen lässt, hat E. Petersen gemessen (Zeitschr. physik. Chem. 11. 174, 1893); vgl. auch von Steinwehr l. c. S. 586.

jener Spaltung bald Wärme gebunden, bald Wärme frei wird, bei dem Zusammentritt der Ionen zum elektrisch neutralen Molekül daher umgekehrt Wärme bald entwickelt, bald absorbiert wird, und dass sie ihrem absoluten Betrage nach in allen Fällen nicht sehr beträchtlich ist.

Neutralisiert man Ammoniak, eine nur sehr wenig dissoziierte Base, mit einer starken Säure, so entsteht eine Wärmeentwicklung von 12300 cal.; die zur Spaltung in die Ionen verbrauchte Wärme ist also auf $13700 - 12300 = + 1400$ cal. zu schätzen.

Im allgemeinsten Falle, dass weder Basis noch Säure, noch das gebildete Neutralsalz vollständig dissoziiert sind, ist die Rechnung folgendermaassen zu führen. Der Dissoziationsgrad der Säure SH sei α_1; derjenige der Basis BOH α_2; nach dem Vermischen der sauren und alkalischen Lösungen, die je ein Aequivalent enthalten mögen, entsteht ein Aequivalent des Salzes BS, dessen Dissoziationsgrad α betragen möge, und ein Molekül Wasser im Sinne der Gleichung

$$SH + BOH = BS + H_2O;$$

die Neutralisationswärme setzt sich dann zusammen

1. aus der Dissoziationswärme des Wassers x;
2. aus den Dissoziationswärmen der Säure und Basis W_1 und W_2, die mit den Beträgen $W_1 (1 - \alpha_1)$ und $W_2 (1 - \alpha_2)$ ins Spiel treten;
3. aus der Dissoziationswärme des Salzes W, die mit dem Betrag $W (1 - \alpha)$ ins Spiel tritt.

Indem wir beachten, dass Säure und Basis bei der Vermischung elektrolytisch dissoziiert, Wasser und nicht dissoziiertes Salz umgekehrt durch Zusammentritt der Ionen gebildet werden, erhalten wir für die Neutralisationswärme q den Ausdruck

$$q = x + W (1 - \alpha) - W_1 (1 - \alpha_1) - W_2 (1 - \alpha_2).$$

Vermischen wir das (weitgehend dissoziierte) Salz einer schwachen Säure mit einer starken Säure, so haben wir einen der Neutralisation einer starken Säure durch eine starke Basis insofern vergleichbaren Vorgang, als hier wie dort infolge der Vermischung glattauf zwei Ionen zu einem elektrisch neutralen Moleküle zusammentreten. Vermischen wir z. B. das Natriumsalz der schwachen Flusssäure mit Salzsäure, so geht die Reaktion

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{F} = HF$$

fast vollständig vor sich und die beobachtete Wärmetönung ist diejenige dieser Reaktion. Thomsen fand, dass bei dieser Vermischung 2360 cal. gebunden werden, eine Zahl, die von der oben gefundenen Dissoziationswärme der Flusssäure wenig verschieden ist.

Findet bei der Verbindung zweier vollständig dissoziierter Elektro-

lyte Bildung eines unlöslichen Niederschlages statt, so entspricht der negative Wert der beobachteten Wärmetönung offenbar der Lösungswärme der ausgefallenen Substanz. Mischt man z. B. ein Silbersalz und ein Chlorid, so fällt festes Chlorsilber aus und man beobachtet nach Thomsen eine Wärmeentwicklung von 15800 cal., die der einfachen Reaktion

$$\underset{\text{gelöst}}{\overset{+}{\text{Ag}}} + \overset{-}{\text{Cl}} = \underset{\text{fest}}{\text{AgCl}}$$

entspricht.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass man die Wärmetönung beim Vermischen beliebiger Lösungen berechnen kann, wenn man die Dissoziationswärmen und die Lösungswärmen sämtlicher in Betracht kommenden Molekülgattungen kennt; nach den Entwicklungen des 4. Kapitels des vorigen Buches sind wir ja im stande, den Reaktionsvorgang aus den Dissoziationskonstanten und den Löslichkeitskoeffizienten aller in Betracht kommenden Molekülgattungen vorherzusagen. Wenn wir aber wissen, inwieweit elektrolytische Dissoziationen und Bildungen von Niederschlägen stattfinden und den Wärmewert dieser einzelnen Vorgänge kennen, so vermögen wir natürlich auch die Wärmetönung des Gesamtvorganges anzugeben. In thermochemischer Hinsicht treten also den Dissoziations- und Löslichkeitskoeffizienten die Dissoziations- und Lösungswärmen ergänzend an die Seite. Das nächstfolgende Kapitel wird uns das wichtige Resultat liefern, dass diese Grössen paarweise in enger Beziehung stehen.

II. Kapitel.

Thermochemie II. Temperatur und vollständiges chemisches Gleichgewicht.

Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Historisches. Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Prozesse war ein Schritt von fundamentaler Bedeutung, weil wir hierdurch erst zu einem Einblick in die Beziehungen zwischen chemischer Energie, Wärme und äusserer Arbeitsfähigkeit gelangt sind und hierdurch erst in den Stand gesetzt wurden, auf die Fragen, inwieweit die bei chemischen Prozessen frei werdende Energie unbeschränkt verwandelbar, ob sie mehr von der Natur der Wärme oder mehr von der Natur der kinetischen Energie bewegter Massen ist, wenn auch nicht in jedem speziellen Falle eine ausreichende Antwort zu geben, so doch den Weg zur systematischen Inangriffnahme klar vorzuschreiben.

Das Verdienst, zuerst die chemischen Prozesse, speziell die Dissoziation, vom Gesichtspunkte der Thermodynamik betrachtet und durch

den Erfolg seiner Rechnungen die Fruchtbarkeit der mechanischen Wärmetheorie auch auf diesem Gebiete dargetan zu haben, gebührt unzweifelhaft A. Horstmann[1]). Ungefähr gleichzeitig erschien eine sehr bemerkenswerte Untersuchung von Loschmidt[2]), der bereits erkannt hatte, dass die isotherme Destillation einen Weg bildet, um einen chemischen Prozess isotherm und reversibel zu leiten, und speziell den Prozess der chemischen Lösung diskutierte. Bald darauf ist von J. W. Gibbs[3]) das Problem sehr eingehend und in gewisser Hinsicht abschliessend behandelt worden; leider sind die Rechnungen dieses Autors vielfach zu allgemein gehalten, um einer einfachen und unmittelbaren Uebertragung auf spezielle experimentell untersuchte Fälle fähig zu sein. So kam es denn, dass unabhängig von Gibbs später eine grosse Anzahl Sätze, welche sich ohne weiteres durch Spezialisierung seiner Formeln ergeben, aufs neue und unabhängig entdeckt wurden, wie die Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und Temperaturkoeffizienten bei der Dissoziation eines Gases und diejenige zwischen Wärmeentwicklung und Temperaturkoeffizienten eines galvanischen Elementes. Besonders ersteres Problem hat eine wiederholte Behandlung erfahren[4]).

Von späteren zusammenfassenden Darstellungen über die Anwendungen der Thermodynamik auf chemische Prozesse seien die Monographieen von Le Chatelier[5]) und besonders von van't Hoff[6]) hervorgehoben, deren Studium zur tieferen Kenntnis der hier vorliegenden ebenso wichtigen wie schwierigen Fragen nicht genug empfohlen werden kann. Die mathematische Deduktion hat an Durchsichtigkeit und Eleganz sehr durch die neueren Behandlungsweisen von Planck[7]) und Riecke[8]) gewonnen, von denen die letztere in sich vollkommen abgerundete auf der Anwendung des „thermodynamischen Potentials" beruht und daher für alle die, denen aus der Physik die Potentialtheorie geläufig ist, unbestreitbare Vorzüge besitzt. Der Unterschied der verschiedenen Behandlungsweisen ist natürlich rein formaler Natur, keine führt weiter als die andere; meine eigene Darstellung bemühe ich mich in möglichst innigen Kontakt mit den Ergebnissen des Experiments zu bringen und hoffe dadurch, sie in manchen Punkten anschaulicher zu machen.

In diesem und dem folgenden Kapitel wollen wir die wichtigsten Anwendungen besprechen, die der zweite Hauptsatz auf chemische Vor-

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **2.** 137 (1869), **4.** 635 (1871); Lieb. Ann. **170.** 192 (1873).

[2]) Ber. der Wiener Akad. **59.** II. 395 (1869).

[3]) Trans. Conn. Acad. **3.** 108 u. 343 (1874—1878); deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892.

[4]) van der Waals, Beibl. **4.** 749 (1880); Boltzmann, Wied. Ann. **22.** 65 (1884) u. a.

[5]) Recherches sur les équilibres chimiques. Paris 1888.

[6]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884.

[7]) Wied. Ann. **30.** 562, **31.** 189, **32.** 462 (1887); es sei hier nochmals auf das schon S. 24 zitierte Werk von Planck besonders aufmerksam gemacht.

[8]) Zeitschr. physik. Chem. **6.** 268. 411 (1890), **7.** 97 (1891).

gänge bisher erfahren hat, und zwar wollen wir uns zunächst mit dem vollständigen chemischen Gleichgewichte, das nach den Entwicklungen von S. 462 allein durch die Temperatur, und sodann mit dem unvollständigen chemischen Gleichgewichte beschäftigen, das ausser von der Temperatur durch das Mengenverhältnis der reagierenden Substanzen bestimmt wird.

Gibbssche Phasenregel. Das vollständige chemische Gleichgewicht (S. 460) war dadurch charakterisiert, dass für jede Temperatur nur ein bestimmter Druck existiert, bei dem die verschiedenen Phasen des Systems im Gleichgewichte sind; ändern wir bei konstant erhaltener Temperatur diesen Druck, so geht die Reaktion im einen oder anderen Sinne vollständig, d. h. bis zum Aufbrauche einer oder mehrerer Phasen des Systems, vor sich; ändern wir den äusseren Druck nur sehr wenig, so behält während der Reaktion jede Phase unverändert ihre Zusammensetzung. Beispiele von vollständigen chemischen Gleichgewichten lernten wir bereits wiederholt kennen; ausser dem einfachsten Falle des Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen gehörten die Dissoziation des Salmiaks bei Ausschluss eines Ueberschusses der Dissoziationsprodukte, die Dissoziation des Calciumkarbonats u. s. w. in diese Kategorie.

Für die vollständigen heterogenen Gleichgewichte ist von Gibbs auf theoretischem Wege ein sehr bemerkenswertes Gesetz entdeckt worden, welches durch spätere experimentelle Forschungen durchgehends bestätigt und als sicherer Führer bei Untersuchung spezieller Fälle zu dienen geeignet ist. Wir formulieren dasselbe in folgender Weise: Es bedarf **mindestens** des Zusammenbringens von n verschiedenen Molekülgattungen, um alle Formen eines aus $n+1$ verschiedenen Phasen bestehenden vollständigen heterogenen Gleichgewichts aufbauen zu können. Um das vollständige Gleichgewicht

$$\underset{\text{flüssig}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Dampf}}{H_2O}$$

herzustellen, bedarf es nur einer Molekülgattung (H_2O), entsprechend dem Umstande, dass es aus zwei Phasen besteht; um das vollständige Gleichgewicht zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten aufzubauen (drei Phasen), bedürfen wir mindestens zweier Molekülgattungen, nämlich CO_2 und CaO; durch Zusammenbringen von Salz und Wasser können wir die drei Phasen des vollständigen Gleichgewichts zwischen festem Salz, seiner Lösung und dem Dampfe der letzteren herstellen u. s. w. Das Gleichgewicht wird hingegen unvollständig, d. h. der Fortschritt der Reaktion ist mit einer Aenderung des Gleichgewichtsdruckes verbunden, wenn z. B. zwei Molekülgattungen in nur zwei Phasen reagieren; lassen wir etwa ein Gemisch von Wasser und Alkohol verdampfen, so ändert sich die Maximaltension des Gemisches trotz konstant erhaltener Temperatur mit dem Fortschritte der Reaktion; das Gleichgewicht würde ein vollständiges werden, wenn wir

z. B. Wasser ausfrieren liessen und so eine dritte Phase dem Systeme beigesellten.

Natürlich könnte man sich das betreffende heterogene System auch aus mehr als n Molekülgattungen aufgebaut denken, z. B. das Gleichgewicht zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten aus $CaCO_3$, CaO, CO_2, Ca, O u. s. w. Für n ist aber gerade der Minimalwert zu nehmen und dieser beträgt für obiges System 2, ob wir den Aufbau aus CaO und CO_2 oder aus $CaCO_3$ und CaO u. s. w. uns vollzogen denken; daher besitzt die Beschränkung „mindestens" eine wesentliche Bedeutung[1]).

Der Beweis der Phasenregel lässt sich in einfacherer Weise, als von Gibbs[2]) geschehen, folgendermassen erbringen[3]). Das betrachtete heterogene System möge aus y Phasen bestehen, zu deren Aufbau wir mindestens n verschiedener Molekülgattungen bedürfen. Im allgemeinen werden infolge chemischer Reaktion sich natürlich noch neue Molekülgattungen in grösserer Anzahl bilden. Wir greifen eine Phase heraus, in welcher sämtliche n (ursprünglichen) Molekülgattungen zugegen sind und deren es immer wenigstens eine geben wird; in jeder flüssigen Phase z. B. muss ja, weil jeder Molekülgattung eine bestimmte, wenn auch häufig unmessbar kleine Löslichkeit zukommt, jede einzelne, wenn auch vielleicht in unwägbarer Menge vertreten sein, und dasselbe gilt von den gasförmigen Phasen des Systems, weil jede Molekülgattung eine Dampftension endlicher Grösse besitzt. Die Konzentrationen (Anzahl Mole pro Liter) der n Molekülgattungen mögen in der herausgegriffenen Phase $c_1\, c_2 \ldots c_n$ betragen. Die Zusammensetzung der Phase ändert sich in ganz bestimmter eindeutiger Weise, wenn wir die äusseren Bedingungen des Systems, nämlich Temperatur T und Druck p und natürlich auch, wenn wir die Konzentrationen der einzelnen Molekülgattungen ändern; es muss also eine Gleichung existieren, welche $c_1, c_2, \ldots c_n, p, T$ miteinander so verknüpft, dass mit einer Variation einer dieser Grössen eine Variation der übrigen verknüpft ist. Wir erhalten somit

$$F_1 (c_1, c_2, \ldots c_n, p, T) = 0,$$

wenn wir unter F_1 das Symbol einer beliebigen Funktion der betrachteten Variabeln verstehen.

Dass uns die Natur solcher Zustandsgleichungen im allgemeinen zur Zeit noch völlig unbekannt ist, tut natürlich der Beweiskraft keinen Eintrag; es genügt zu wissen, dass eine solche Zustandsgleichung in jedem Falle

---

[1]) Vergast man festen Salmiak ohne Ueberschuss eines der Dissoziationsprodukte (NH_3 und HCl), so kann man das System mit einer Molekülgattung (NH_4Cl) aufbauen und es ist natürlich für diesen Fall $n = 1$ zu setzen, worüber ein seltsames Missverständnis entstanden ist. Vgl. dazu meine Erläuterungen in Zeitschr. physik. Chem. **48.** 113 (1903).

[2]) Trans. of the Connecticut Acad. III. 108 u. 343 (1874—1878).

[3]) Der hier mitgeteilte Beweis schliesst sich im wesentlichen an den von Riecke (Zeitschr. physik. Chem. **6.** 272) gegebenen an, worauf wegen näherer Einzelheiten verwiesen sei.

existiert. Für zwei Molekülgattungen haben wir S. 246 eine Zustandsgleichung kennen gelernt, die leicht auf die Form

$$f(c_1, c_2, p, T)$$

zu bringen ist. In unserem Falle wird jedoch die Zustandsgleichung nicht nur wegen der im allgemeinen grösseren Zahl der Molekülgattungen, sondern vor allem auch deshalb viel komplizierter sein, weil sowohl durch Druck- und Temperaturänderung infolge Verschiebung des Gleichgewichts das Mengenverhältnis der verschiedenen Molekülgattungen sich ändern wird.

Eine entsprechende Zustandsgleichung besitzt aber auch jede der anderen Phasen des Systems. Nun ist aber durch die Zusammensetzung einer Phase die aller übrigen eindeutig bestimmt, die mit ihr im Gleichgewicht sein können; alle Phasen, die mit der ersten im Gleichgewicht sind, müssen es ja auch untereinander sein, und dies ist eben nur bei ganz bestimmten Konzentrationsverhältnissen möglich; beispielsweise ist ja evident, dass durch den Zustand einer flüssigen Phase die Zusammensetzung der damit in Berührung befindlichen gasförmigen gegeben ist. So folgt denn, dass auch die Konzentrationen aller übrigen Phasen bestimmte eindeutige Funktionen der gleichen Variabeln sein müssen, welche in der Zustandsgleichung der herausgegriffenen Phase vorkommen, und dass also für jede einzelne Phase eine Zustandsgleichung von der Form

$$F(c_1, c_2, \ldots c_n, p, T) = 0$$

existieren muss; derartige Zustandsgleichungen erhalten wir ebensoviel, als Phasen in unserem System vorhanden sind, nämlich y.

Die Zahl der Variabeln $c_1, c_2, \ldots c_n, p, T$ beträgt nun aber $n+2$; damit sie durch die Zustandsgleichungen, y an der Zahl, eindeutig bestimmt werden, müssen wir ebensoviel Gleichungen wie Variable besitzen, d. h. es muss sein:

$$y = n + 2.$$

Dies besagt aber: Wenn n Molekülgattungen in $n+2$ Phasen reagieren, so ist ein Gleichgewichtszustand zwischen ihnen nur bei eindeutig bestimmten Bedingungen der Temperatur und des Druckes und nur bei ganz bestimmten Konzentrationsverhältnissen der einzelnen Phasen möglich.

Es ist so für die Koexistenz der $n+2$ Phasen ein singulärer Punkt, der **„Uebergangspunkt"**, festgelegt, dessen Eigentümlichkeiten wir alsbald näher kennen lernen werden.

Damit ein vollständiges Gleichgewicht besteht, d. h. für ein endliches Intervall zu jedem Werte der Temperatur T ein bestimmter Wert des Gleichgewichtsdruckes p und natürlich auch eine ganz bestimmte Zusammensetzung der einzelnen Phasen gehört, müssen wir eine Gleichung weniger besitzen als Variable vorhanden sind, d. h. es muss sein:

$$y = n + 1.$$

Dies ist aber nichts anderes als die Phasenregel; denn dies Resultat sagt aus, dass in einem vollständigen Gleichgewicht

eine Phase mehr vorhanden sein muss, als die Zahl der reagierenden Molekülgattungen beträgt.

Wenn schliesslich

$$y < n + 1,$$

so bleiben bei gegebenen äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes c_1, c_2 . . c_n und somit die Zusammensetzung aller Phasen mehr oder weniger unbestimmt; wir haben ein unvollständiges Gleichgewicht vor uns.

Uebergangspunkt. Zu den Bedingungen des vollständigen Gleichgewichtes gehörte es, dass während eines endlichen Temperaturintervalles zu jedem Temperaturpunkte ein bestimmter Druckwert gehört, bei welchem sämtliche Phasen des Systems koexistent sind; dies Temperaturintervall ist immer ein begrenztes infolge des Umstandes, dass plötzlich eine der Phasen aufhört, existenzfähig zu sein und aus dem Systeme verschwindet. Wenn wir z. B., um den denkbar einfachsten Fall zu nehmen, das Gleichgewicht

$$\underset{\text{flüssig}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{gasf.}}{H_2O}$$

bei verschiedenen Temperaturen untersuchen, so können wir einerseits nach obenhin die Messungen des Dampfdruckes des flüssigen Wassers nur bis zur kritischen Temperatur verfolgen, und ebenso wird bei niederer Temperatur die Untersuchung unterbrochen, wenn wir bis zum Gefrierpunkte des Wassers (wie er dem Dampfdruck daselbst entspricht) angelangt sind, wo ebenfalls das flüssige Wasser (ausser im labilen Zustande als unterkühlte Flüssigkeit) aufhört, existenzfähig zu sein. Häufig erscheint aber eine andere Phase an Stelle der verschwundenen; so im letzteren Falle, wo wir zu dem neuen vollständigen Gleichgewichte

$$\underset{\text{fest}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{gasf.}}{H_2O}$$

gelangen (Sublimation des Eises).

Den Temperaturpunkt, wo eine Phase eines vollständigen heterogenen Gleichgewichtes verschwindet und eine andere an ihre Stelle tritt, bezeichnen wir als Uebergangspunkt; im Uebergangspunkte selber sind dann bei dem Drucke, welcher zu ihm gehört, neben den übrigen die im Verschwinden und die im Erscheinen begriffene Phase koexistent; da nun vor dem Uebergangspunkte von n Molekülgattungen $n + 1$ verschiedene Phasen gebildet wurden, so führen im Uebergangspunkte selber $n + 2$ Phasen, die natürlich wiederum alle einzeln aus den gleichen n Molekülgattungen zusammensetzbar sind, eine singuläre Existenz. Um zu einem tieferen Verständnis dieser Verhältnisse, deren allgemeine Bedeutung in die Augen springt, zu gelangen, seien im folgenden einige spezielle Fälle betrachtet.

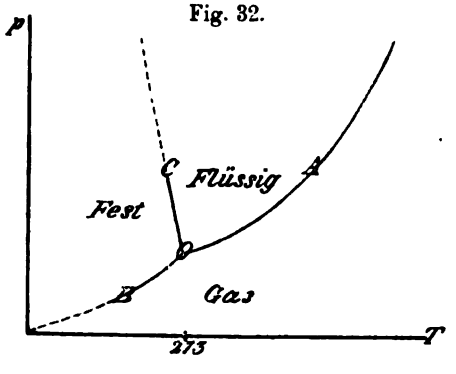
Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen des Wassers. Den Uebergangspunkt, in welchem aus dem System Wasser-Wasser-

dampf die flüssige Phase verschwindet, um durch die feste (Eis) ersetzt zu werden, können wir leicht bestimmen; Wasser gefriert unter Atmosphärendruck bei 0°, unter seinem Dampfdrucke jedoch, der gegen den Atmosphärendruck sehr klein ist, bei + 0,0077°, weil durch Verminderung des Druckes um eine Atmosphäre der Gefrierpunkt um soviel erhöht wird (S. 72). Der Druck, der dem Uebergangspunkte entspricht, ergibt sich aus Regnaults Dampfdrucktabellen zu 4,57 mm. Unter diesen Bedingungen der Temperatur und des Druckes und nur unter diesen sind also die drei Phasen Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf koexistent.

Zur anschaulichen Betrachtung des hier vorliegenden, denkbar einfachsten Falles, wie auch bei Behandlung komplizierterer Gleichgewichtsverhältnisse bedient man sich mit Vorteil einer graphischen Darstellung, welche die Abhängigkeit der Beschaffenheit des Gleichgewichtszustandes von den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes übersichtlich erkennen lässt[1]). In einem Koordinatensystem, dessen Abszisse die Temperatur T (am rationellsten in absoluter Zählung) und dessen Ordinate den Druck p darstellt, zeichnen wir die Kurven ein, längs welcher zwei verschiedene Phasen des Wassers koexistent sind; wir wollen sie die Grenzkurven des betrachteten Systems nennen. Allgemein wird, wenn wir ein aus einer Anzahl Phasen bestehendes System vor uns haben, zu dessen Aufbau n verschiedene Molekülgattungen erforderlich sind, die Bedeutung der Grenzkurven die sein, dass unter den durch sie eindeutig bestimmten Bedingungen des Druckes und der Temperatur $n + 1$ verschiedene Phasen nebeneinander beständig sind.

Für Wasser sind diese Grenzkurven gut bekannt und wir übersehen sofort, dass es deren drei geben muss, auf denen je eins der drei Phasenpaare, die aus den drei Aggregatzuständen des Wassers kombinierbar sind, koexistieren können. Man gelangt so zu der Fig. 32 gezeichneten Kurventafel; auf der Kurve OA sind flüssiges Wasser und Wasserdampf koexistent; es ist dies also die Dampfspannungskurve, die ja besonders im anfänglichen Verlaufe wohl bekannt ist und bei $T = 273 + 364{,}3$, der kritischen Temperatur des Wassers, ihr oberes Ende findet. Unter den dem Punkte O entsprechenden Bedingungen, die wir soeben zu $T = 273 + 0{,}0077$ und $p = 4{,}57$ mm bestimmt haben, gefriert das Wasser; die Fortsetzung von OA, die Grenzkurve OB, stellt demgemäss die Bedingungen dar, unter denen Eis und

Fig. 32.



[1]) Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. 2. 474 (1888).

Wasserdampf koexistent sind, sie ist die Dampfspannungskurve des Eises (S. 75). Experimentell hat sie sich wegen der Kleinheit der Dampftension des erstarrten Wassers nur ein kleines Stück von O abwärts verfolgen lassen; aber wir können nach der kinetischen Auffassung der Eigenschaften der Materie mit grosser Sicherheit vorhersagen, dass sie in den Nullpunkt unseres Koordinatensystems einmündet, dass also erst beim absoluten Nullpunkte der Temperatur der Dampfdruck des Eises gleich Null wird und dass erst hier Wasserdampf (wie jedes Gas) aufhört, existenzfähig zu sein.

Die Grenzkurve OC repräsentiert schliesslich die Bedingungen der Koexistenz von Wasser und Eis. Da Wasser unter Volumzunahme gefriert, so sinkt der Schmelzpunkt des Eises mit zunehmendem Druck und zwar um 0,0077° pro Atm., also nur relativ sehr wenig; da ausserdem die Schmelzpunkterniedrigung (wenigstens bei nicht zu hohen Drucken) dem äusseren Drucke proportional ist, so stellt OC eine zur p-Achse in kleinem Winkel geneigte Grade dar. Wir kennen auch hier vom Verlauf der Kurve nur ein beschränktes Stück von O an, können aber wohl vermuten, dass OC im weiteren Verlaufe gegen die p-Achse sich konvex krümmen und sie erst im Unendlichen asymptotisch berühren würde.

Der Punkt O, in welchem die drei Grenzkurven einmünden und demgemäss alle drei Phasen koexistent sind, ist also ein ganz singulärer Punkt der (pT)-Fläche, nämlich der vorher definierte „Uebergangspunkt". Je nach der Zahl der Grenzkurven, die in ihm zusammenstossen, nennen wir ihn einen dreifachen, vierfachen u. s. w. oder Tripel-, Quadrupel- u. s. w. Punkt. In unserem Falle ist also O ein Tripelpunkt.

Die Grenzkurven sind natürlich diejenigen des vollständigen Gleichgewichts; befinden wir uns auf einem Punkte einer der Kurven und ändern Druck und Temperatur in anderer Weise, als ihrem Verlaufe entspricht, so geht eine „nackte Reaktion" vor sich, indem je nach Umständen eine der beiden Phasen verschwindet. Die Grenzkurven teilen ferner die (pT)-Ebene in drei Felder, von denen jedes dem Existenzbereiche einer der drei Phasen entspricht. Hiermit ist jedoch nicht gesagt, dass ausserhalb desselben die betreffende Phase gar nicht bestehen kann. Es ist z. B. tropfbar flüssiges Wasser auch bei Temperaturen und Drucken bekannt, die unterhalb des Punktes O liegen. Allein die Existenz des flüssigen Wassers ist hier eine labile, es befindet sich hier im unterkühlten Zustande. Dasselbe gilt für den Wasserdampf, den wir ja ebenfalls bei Temperaturen und Drucken kennen, wo er nach dem Verfaufe der Grenzkurven sich bereits verflüssigt haben sollte. Diese labilen Zustände spielen überhaupt in der Natur eine viel grössere Rolle, als man früher geglaubt hat; es hat sich wiederholt herausgestellt, dass sehr beständige Stoffe, besonders solche im festen Aggregatzustande, in einem einer unterkühlten Flüssigkeit vergleichbaren Zustande sich befinden, also nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts bereits der Existenzberechtigung beraubt sind. Wir dürfen eben mit der Bezeichnung „labil" keineswegs den

Begriff verbinden, als ob das System nur eines leichten Anstosses bedürfe, um in die stabilere Form überzugehen.

Hieraus erklärt es sich auch, warum für eine vierte, uns wohlbekannte Modifikation des Wassers, nämlich das Knallgas, kein Platz in der (pT)-Ebene, wenigstens nicht in dem von uns in Betracht gezogenen Gebiete, übrig bleibt. Knallgas führt nämlich bei den gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes genau so wie unterkühltes Wasser eine labile Existenz, indem es durch mancherlei Anstoss, z. B. durch geeignete Steigerung der Temperatur eines Punktes, in die stabile Form des Wassers übergeführt werden kann.

Sehr beachtenswert ist ferner folgender Umstand. Man gehe bei konstantem Volumen auf der Kurve OA abwärts, indem man dem in einem Gefäss eingeschlossenen System Wasser + Wasserdampf Wärme entzieht. Bei O angelangt gefriert das Wasser und es hängt ersichtlich von dem Massenverhältnis der Phasen ab, welche von ihnen, die flüssige oder die gasförmige, bei weiterem Abkühlen verschwindet, ob man also bei weiterer Wärmeentziehung auf Kurve OB oder OC weiter gelangt. Ist die Ausdehnung der gasförmigen Phase gross genug, so gefriert alles Wasser und wir gelangen auf Kurve OB; ist hingegen das Volum des flüssigen Wassers gross genug im Vergleich zu der gasförmigen Phase, so kann bei der durch das Gefrieren eintretenden Volumzunahme und damit verbundenen Drucksteigerung aller Wasserdampf kondensiert und der Schmelzpunkt stark erniedrigt werden, so dass wir auf Kurve OC gelangen.

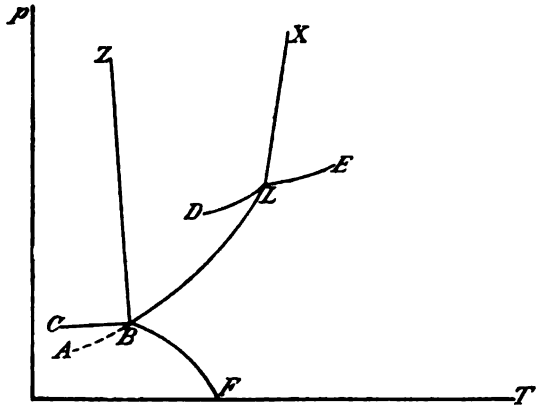
Gleichgewicht zwischen Wasser und Schwefeldioxyd. Die soeben besprochenen Systeme liessen sich alle aus einer einzigen Molekülgattung (H_2O) aufbauen. Als weiteres, bereits sehr viel komplizierteres Beispiel vollständiger heterogener Gleichgewichte wählen wir die von Roozeboom[1]) sehr eingehend durchgeführte Untersuchung der durch Zusammentritt von H_2O und SO_2, also von zwei Molekülgattungen gebildeten Systeme. Wir tragen wiederum in einem Koordinatensysteme die Kurven ein, längs deren vollständiges Gleichgewicht stattfindet. Da wir hier zwei Molekülgattungen zusammentreten lassen, so müssen nach der Gibbsschen Phasenregel auf den Grenzkurven drei verschiedene Phasen nebeneinander beständig und nur in singulären Punkten kann die Koexistenz von vier Phasen möglich sein. In der Nähe des Punktes L (Fig. 33) können durch geeignetes Zusammenbringen von SO_2 und H_2O folgende vier homogene Systeme dargestellt werden. 1. Das feste Hydrat $SO_2 . 7H_2O$, welches durch Abkühlen einer an SO_2 reichen wässerigen Lösung leicht zum Ausscheiden gebracht werden kann. 2. Eine Lösung von SO_2 in Wasser, die wir durch das Symbol fl ($H_2O + xSO_2$) bezeichnen wollen, worin x die Anzahl g-Moleküle, die auf ein Molekül H_2O (18 g) in der Lösung vorhanden sind, bedeutet und wegen des Ueberschusses des

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2. 450 (1888).

Wassers in der Lösung kleiner als 1 ist. 3. Eine Lösung von Wasser in flüssiger schwefliger Säure, die wir entsprechend durch das Symbol $fl\,(SO_2 + y\,H_2O)$ bezeichnen wollen, wo also y ebenfalls kleiner als 1 ist. 4. Ein aus SO_2 und H_2O zusammengesetztes Gasgemisch, welches wir durch das Symbol *gasf.* $(SO_2 + z\,H_2O)$ ausdrücken wollen.

Längs der Kurve LE sind die drei Phasen $fl\,(H_2O + x\,SO_2)$, $fl\,(SO_2 + y\,H_2O)$, *gasf.* $(SO_2 + z\,H_2O)$ koexistent; die beiden ersteren sind gebildet aus zwei Flüssigkeiten, Wasser und schwefliger Säure, die sich gegenseitig nicht in allen Verhältnissen mischen, sondern nur teilweise lösen, ähnlich wie z. B. Wasser und Aether, und zwar entspricht x der Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser und y der Löslichkeit des Wassers in der schwefligen Säure. Beide Löslichkeiten ändern sich mit der Temperatur und zur genaueren Kenntnis obigen Gleichgewichts müssten sie natürlich für eine Anzahl Temperaturpunkte bestimmt werden, was bis jetzt noch nicht geschehen ist. Die gasförmige Phase besteht aus dem Dampfe, den die beiden Flüssigkeiten entsenden, und der Druck p, der zu den einzelnen Punkten der Grenzkurve LE gehört, ist der Dampfdruck der beiden Flüssigkeiten bei der entsprechenden Temperatur. Die Werte von z hat Roozeboom nicht bestimmt, allein es sei hier darauf hingewiesen, dass man mittels der S. 481 mitgeteilten Regeln aus den gegenseitigen Löslichkeiten und den bekannten Dampftensionen der reinen Lösungsmittel den Druck p und die Zusammensetzung der gasförmigen Phase und somit auch die Werthe von z wenigstens annähernd berechnen könnte.

Fig. 33.



Kühlen wir das soeben besprochene System bei konstant erhaltenem Volum ab, so gelangen wir (bei geeignetem Massenverhältnis der einzelnen Phasen) auf die Kurve LD; die wässerige Lösung von schwefliger Säure verschwindet und es erscheint dafür das feste Hydrat $SO_2 \cdot 7\,H_2O$, während die anderen beiden Phasen $fl\,(SO_2 + y\,H_2O)$ und *gasf.* $(SO_2 + z\,H_2O)$ erhalten bleiben. Die Werthe von y und z sind nicht gemessen worden; der Druck p der gasförmigen Phase (Dissoziationsspannung des festen Hydrats in Gegenwart gesättigter wässeriger Schwefeldioxydlösung), welcher von dem gegenseitigen Mengenverhältnis der festen und flüssigen Phase natürlich unabhängig ist, besitzt für die danebenstehenden Temperaturen T folgende Werte:

T	p	T	p
$273 + 0{,}1°$	113,1 cm Hg	$273 + 11{,}0°$	170,1 cm Hg
$273 + 3{,}05$	127,0 „ „	$273 + 11{,}9$	176,2 „ „
$273 + 6{,}05$	141,9 „ „	$273 + 12{,}1$	177,3 „ „
$273 + 9{,}05$	158,2 „ „		

Von der Kurve DL ausgehend können wir durch Druck und Temperaturerhöhung bei geeignetem Massenverhältnis der drei Phasen in L die gasförmige Phase zum Verschwinden bringen und dafür eine wässerige Lösung von schwefliger Säure auftreten lassen. Wir gelangen so zu dem System: festes Hydrat $SO_2 . 7 H_2O$, $fl(H_2O + xSO_2)$, $fl(SO_2 + yH_2O)$, in welchem also das Hydrat neben seinem geschmolzenen Produkte, nämlich den gegenseitig gesättigten Lösungen von Wasser und Schwefeldioxyd im Gleichgewicht sich befindet. Unter dem Drucke von 177,3 cm liegt der Schmelzpunkt des Hydrats bei $T = 273 + 12{,}1°$; mit dem Drucke steigt er an und liegt bei einem Drucke von 20 Atmosphären bei 12,9° und von 225 Atmosphären bei 17,1°. Da er dem Drucke ziemlich proportional ansteigt und zwar bei dieser enormen Druckänderung immerhin nur um wenige Grade, so ist die Grenzkurve LX eine nach rechts hin wenig geneigte gerade Linie. Die Werte von x und y, d. h. die gegenseitigen Löslichkeiten von Wasser und schwefliger Säure bei Gegenwart festen Hydrats sind nicht bekannt; sie dürften von den entsprechenden der Kurve LE nicht sehr verschieden sein, weil die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten mit dem Drucke sich nur wenig ändert.

Ausgehend von den Systemen der Kurven LE oder LX können wir durch Abkühlung entweder auf die bereits besprochene Kurve LD oder bei geeignetem Massenverhältnis der einzelnen Phasen auf die Kurve LB gelangen. Hier sind die Phasen festes Hydrat $SO_2 . 7 H_2O$, $fl(H_2O + xSO_2)$ und $gasf.(SO_2 + zH_2O)$ im Gleichgewichte; wir haben also ein aus dem festen Hydrate, seiner gesättigten Lösung in Wasser und dem von dieser entsandten Dampfe gebildetes System vor uns. Die Konzentration der gesättigten Lösung hat bei den daneben stehenden Temperaturen folgende Werte:

T	$x\frac{6400}{18}$	T	$x\frac{6400}{18}$
$273 + 0°$	10,4	$273 + 7°$	17,4
$273 + 2$	11.8	$273 + 8$	19,1
$273 + 4$	13,5	$273 + 10$	23,6
$273 + 6$	16,1	$273 + 12{,}1$	31,0

Die Zahlen bedeuten Teile SO_2 auf 100 Teile H_2O; sie sind also mit $\frac{18}{6400} = \frac{1}{355{,}5}$ (64 = Molekulargewicht von SO_2, 18 = Mole-

kulargewicht von Wasser) zu multiplizieren, um die Werte von x (Zahl der Moleküle SO_2 auf 1 Molekül Wasser) zu erhalten. Die Dampfdrucke p der gesättigten Lösung betragen:

T	p	T	p
273 — 6°	13,7 cm Hg	273 + 4,45°	51,9 cm Hg
273 — 4	17,65 „ „	273 + 6,00	66,6 „ „
273 — 3	20,1 „ „	273 + 8,40	92,6 „ „
273 — 2,6	21,15 „ „	273 + 10,00	117,7 „ „
273 — 2	23,0 „ „	273 + 11,30	150,3 „ „
273 — 1	26,2 „ „	273 + 11,75	166,6 „ „
273 — 0	29,7 „ „	273 + 12,10	177,3 „ „
273 + 2,8	43,2 „ „		

In dem Punkte L münden somit vier Grenzkurven ein; während in jedem anderen Punkte der Kurven immer nur je drei Phasen koexistent sind, bestehen in diesem und nur in diesem folgende vier Phasen nebeneinander:

Festes Hydrat $SO_2 . 7H_2O$;
Wässerige Lösung von SO_2 vom Gehalte $(H_2O + 0{,}087\,SO_2)$;
Lösung von H_2O in flüssigem SO_2 $(SO_2 + y\,H_2O)$;
Gasgemisch von SO_2 und H_2O $(SO_2 + z\,H_2O)$.

Da alle diese Systeme einzeln aus den beiden Molekülgattungen SO_2 und H_2O aufgebaut werden können, so wird während eines endlichen Temperaturintervalles vollständiges Gleichgewicht nach der Phasenregel immer nur für je drei dieser Systeme bestehen; alle vier sind nur im Uebergangspunkte L, der also hier ein Quadrupel- oder vierfacher Punkt ist, koexistent, und zwar liegt er bei

$$T = 273 + 12{,}1^\circ \text{ und } p = 177{,}3 \text{ cm}.$$

Die Werte von y und z für den Punkt L hat Roozeboom nicht bestimmt; wir können aber auf folgenden Wegen uns einen Begriff von ihrer Grösse machen.

Der Druck im Gasgemisch $SO_2 + z\,H_2O = 177{,}3$ cm setzt sich zusammen aus den Partialdrucken der einzelnen Gase; der Partialdruck des Wasserdampfes ist nun, da im Uebergangspunkte eine wässerige Lösung von SO_2 zugegen ist, gleich dem Partialdrucke des reinen Wassers bei der betreffenden Temperatur (12,1°), nämlich 1,05 cm, vermindert um die Erniedrigung, welche er durch das Auflösen von 0,087 Molekülen SO_2 auf ein Molekül Wasser erfahren hat, und die nach dem Raoultschen Dampfdruckgesetze $1{,}05 \times 0{,}087$ cm ausmacht. Der Partialdruck des Wassers beträgt also rund 0,9 cm und derjenige des Schwefeldioxyds $177{,}3 - 0{,}9 = 176{,}4$ cm. Hiemit ist der Wert von $z = \frac{0{,}9}{176{,}4} = 0{,}0051$ bestimmt. Die Konzentration y des Wassers im Schwefeldioxyd finden wir ebenfalls mittels des Gesetzes der molekularen Dampfdruckerniedrigung. Reines flüssiges

Schwefeldioxyd besitzt nach Regnault bei 12,1° einen Dampfdruck von 185 cm; da der Partialdruck des an Wasser gesättigten Schwefeldioxyds, wie es im Punkte L zugegen ist, aber nur 176,4 beträgt, so müssen, um die Erniedrigung von 8,6 cm hervorzubringen, $\frac{8,6}{176}$ = 0,05 Moleküle Wasser auf 1 Molekül SO_2 gelöst sein, welche Zahl dem Werte von y entspricht.

Die Gleichgewichtsdrucke des Systems $SO_2 . 7H_2O, fl(H_2O + xSO_2)$, *gasf.* $(SO_2 + zH_2O)$, welche durch die Kurve LB gegeben sind, wurden, wie oben mitgeteilt, bis zu — 6° Celsiustemperatur gemessen; allein vom Punkte B an, welcher der Temperatur von — 2,6° und dem Drucke 21,1 cm entspricht, ist dies System bereits im labilen Zustande, indem bei Auftreten von Eis sofort die flüssige Phase verschwindet und völlig zu Eis und festem Hydrat erstarrt. Anstatt auf BA, die labile Fortsetzung der Kurve LB, welche in der Figur 33 punktiert gezeichnet ist, gelangt man auf die Kurve BC, welche dem aus den drei Phasen: festes Hydrat, Eis, Gasgemisch $(SO_2 + zH_2O)$ gebildeten Systeme entspricht. Die Dampfdrucke eines Gemisches von festem Hydrat und Eis sind folgende:

T	p	T	p
273 — 2,6°	21,15 cm Hg	273 — 6°	17,7 cm Hg
273 — 3	20,65 „ „	273 — 8	16,0 „ „
273 — 4	19,35 „ „	273 — 9	15,0 „ „

Sie sind also nicht unbeträchtlich grösser, als wenn das System unterkühlt, d. h. die Erstarrung der wässerigen Lösung von SO_2 nicht eingetreten ist, was auch aus der Kurvenzeichnung direkt ersehen werden kann. Das vom festen Hydrat und Eis entsandte Gasgemisch besteht natürlich aus SO_2 und H_2O; der Partialdruck des Wasserdampfes ist, da Eis zugegen ist, einfach gleich der Dampftension des Eises bei den entsprechenden Temperaturen und kann den Tabellen Regnaults direkt entnommen werden, woraus sich die Werte für z ergeben[1]). Er ist übrigens im Vergleich zum Gesamtdruck sehr klein.

Auf der Kurve BF sind Eis, wässerige Lösung von schwefliger Säure und das gasförmige Gemisch $(SO_2 + zH_2O)$ existenzfähig. Die zusammengehörigen Werte des Druckes und der Temperatur sind dadurch bestimmt, dass der Druck zunächst die Konzentration der schwefligen Säure und die Konzentration wiederum die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers bedingt. Für kleine Drucke, also ge-

[1]) Roozeboom hat diesen Schluss nicht gezogen, doch scheint mir seine Berechtigung ausser Zweifel.

ringe Konzentration der schwefligen Säure, nähert sich die Kurve dem Gefrierpunkte F des reinen Wassers bei $T = 273^0$.

Auf der Kurve BZ schliesslich ist das feste Hydrat, Eis und der Schmelzfluss beider, eine wässerige Lösung von schwefliger Säure, existenzfähig. Da das Schmelzen mit einer Volumverminderung verbunden ist, so muss die Kurve rückläufig sein, d. h. durch Erhöhung des Druckes muss die Temperatur des Gleichgewichts sinken, sie ist aber im übrigen nicht näher untersucht worden.

Der Punkt B repräsentiert also einen zweiten Quadrupelpunkt; es koexistieren in ihm die vier Phasen:

Eis;
festes Hydrat $SO_2 . 7H_2O$;
wässerige Lösung von SO_2 vom Gehalte $(H_2O + 0{,}024\,SO_2)$;
Gasgemisch von SO_2 und H_2O $(SO_2 + zH_2O)$.

Die Koordinaten dieses Punktes sind

$$T = 273 - 2{,}6^0,\ p = 21{,}1 \text{ cm};$$

z bestimmt sich aus der Angabe, dass bei $-2{,}6^0$ der Dampfdruck des Eises 0,38 cm beträgt, zu $\frac{0{,}38}{20{,}7} = 0{,}0184$.

Die von den Kurven eingeschlossenen Flächen der Figuren 32 und 33 bilden die Regionen des unvollständigen Gleichgewichts.

Die Hydrate des Eisenchlorids. Als Beispiel einer weiteren Untersuchung von Systemen, deren Phasen sämtlich aus zwei Molekülgattungen, nämlich H_2O und Fe_2Cl_6, sich aufbauen lassen, wollen wir die Untersuchung Roozebooms[1]) über die Hydrate des Eisenchlorids besprechen, die zu mancherlei Gesichtspunkten allgemeinerer Bedeutung geführt hat.

In den Uebergangspunkten dieses Systems sind die vier Phasen:

Festes Hydrat $Fe_2Cl_6 . mH_2O$;
Festes Hydrat $Fe_2Cl_6 . nH_2O$;
Gesättigte Lösung;
Wasserdampf

nebeneinander existenzfähig; den Fall, dass für ein Hydrat Eis auftritt, können wir durch $n =$ unendlich, den Fall, dass wasserfreies Eisenchlorid als feste Phase auftritt, durch $n = 0$ kennzeichnen.

Die vier Grenzkurven, die in den Umwandlungspunkt einmünden, werden gebildet durch die Dampfspannungskurven der beiden gesättigten Lösungen der Hydrate, durch die Dampfspannungskurve einer Mischung der beiden festen Hydrate und durch die an beiden Hydraten gleichzeitig gesättigte Lösung. Von diesen zahlreichen Kurven untersuchte Roozeboom die Löslichkeitskurven der einzelnen Hydrate

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **10.** 477 (1892).

unter gewöhnlichem Druck, durch deren Kenntnis man einen ziemlich vollständigen Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse erhält. Folgende Tabellen enthalten die Resultate der Messungen:

Zusammensetzung der gesättigten Lösungen.

n' = Anzahl Mol. Fe_2Cl_6 auf 100 Mol. H_2O,
n'' = „ „ H_2O „ 1 „ Fe_2Cl_6.

I. Eis (*AB*).

t	n'	n''
0°	1	∞
— 10	1,00	100
— 20,5	1,64	61
— 27,5	1,90	52,6
— 40	2,37	42,2
— 55	2,75	36,4

II. $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ (*BCD*).

t	n'	n''
— 55°	2,75	36,4
— 41	2.81	35,6
— 27	2,98	33,6
0	4,13	24,2
10	4,54	22,0
20	5,10	19,6
30	5,93	16,9
35	6,78	14,8
36,5	7,93	12,6
37	8,33	12,0
36	9,29	10,8
33	10,45	9,57
30	11,20	8,92
27,4	12,15	8,23
20	12,83	7,80
10	13,20	7,57
8	13,70	7,30

III. $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ (*DEF*).

t	n'	n''
20°	11,35	8,81
27,4	12,15	8,23
32	13,55	7,38
32,5	14,29	7,00
30	15,12	6,61
25	15,54	6,47

IV. $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$ (*FGH*).

t	n'	n''
12°	12.87	7,77
20	13,95	7,17
27	14,85	6,73
30	15,12	6,61
35	15,64	6,40
50	17,50	5,71
55	19,15	5,22
56	20,00	5,00
55	20,32	4,92

V. $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$ (*HJK*).

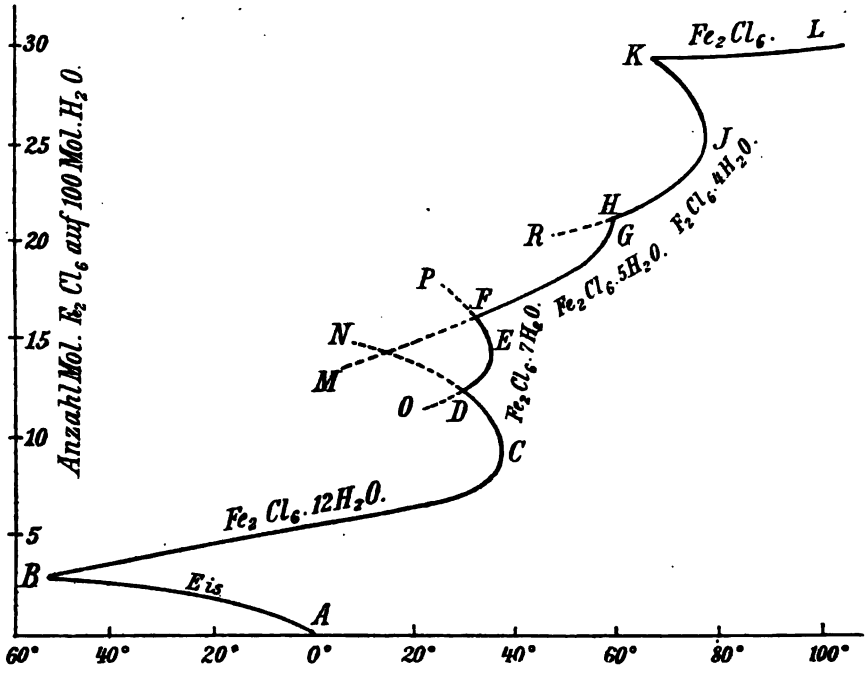
t	n'	n''
50°	19,96	5,01
55	20,32	4,92
60	20,70	4,88
69	21,53	4,64
72,5	23,35	4,28
73,5	25,00	4,00
72,5	26,15	3,82
70	27,90	3,58
66	29,20	3,43

VI. Fe_2Cl_6-Anhydrid (*KL*).

t	n'	n''
66°	29,20	3,43
70	29,42	3,40
75	28,92	3,46
80	29,20	3,43
100	29,75	3,33

Zur Veranschaulichung wollen wir uns nach dem Vorgange von Roozeboom einer etwas anderen graphischen Darstellung bedienen als in den vorangehenden Fällen. Da für uns die Konzentration der Lösungen hervorragendes Interesse besitzt, so tragen wir als Abszisse die Temperaturen (in gewöhnlicher Zählung) und als Ordinate die Zusammensetzung auf, ausgedrückt in Molekülen Fe_2Cl_6 pro 100 H_2O (= n' der obigen Tabellen).

Fig. 34.



Vorstehendes Diagramm gibt eine gute Uebersicht über die Gleichgewichtsverhältnisse. Gehen wir von dem Gleichgewicht Wasser + Eis aus und fügen Eisenchlorid hinzu, so resultiert die Kurve AB (Tab. I). d. h. die Kurve der Gefrierpunktserniedrigung von Wasser durch Zusatz des Salzes. Bei ca. — 55° ist der Sättigungspunkt des Hydrats von $12H_2O$ erreicht, B entspricht also dem Punkte, wo sich das sogenannte Kryohydrat (S. 487), d. h. ein mechanisches Gemenge von Eis und festem Salz, ausscheidet. Weiterer Zusatz von Eisenchlorid lässt das Eis verschwinden, wir gelangen auf die Kurve BC, die Löslichkeitskurve des Hydrats mit $12H_2O$. Bei 37° ist die Konzentration der gesättigten Lösung gleich der des festen Hydrats geworden, bei dieser Temperatur erstarrt eine Lösung von der Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ glattauf zum festen Hydrat oder verwandelt sich das feste Hydrat glattauf in eine homogene Flüssigkeit; 37° ist also der Schmelzpunkt des Hydrats. Setzt man zum geschmolzenen Hydrat wasserfreies Eisenchlorid, so gelangt man auf die Kurve CDN; die

beiden Aeste, die von *C* ausgehen, lassen sich auffassen als die Kurven, die der durch Zusatz von H_2O (*CB*) oder von Fe_2Cl_6 (*CDN*) erzeugten Gefrierpunktserniedrigung jenes Hydrates entsprechen. Unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Hydrates sind also zwei gesättigte Lösungen darstellbar, deren eine mehr, deren andere weniger Wasser enthält als das mit der Lösung im Gleichgewicht befindliche Hydrat; auf diese merkwürdige Erscheinung werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Ganz ähnlich sind die Kurven für das Hydrat mit $7H_2O$ (*DEF*), mit $5H_2O$ (*FGH*) und mit $4H_2O$ (*HJK*); bei *K* schliesst sich die fast geradlinig verlaufende Löslichkeitskurve des wasserfreien Eisenchlorids an; die Schmelzpunkte dieser Hydrate liegen also bei *E* (32,5°), *G* (56°) und *J* (73,5°).

Die Kurvenstücke *DN*, *FM*, *DO*, *FP*, *HR* entsprechen labilen Zuständen; im Schnittpunkte *B* sind Eis und das wasserreichste Hydrat, in *D*, *F*, *H* je die benachbarten Hydrate, in *K* schliesslich wasserärmstes Hydrat und wasserfreies Salz miteinander im Gleichgewicht; die Zusammensetzung der Lösungen liegt in allen diesen Punkten zwischen derjenigen der beiden festen Körper, weil daselbst stets der zweite Ast der Löslichkeitskurve des höheren mit dem ersten Aste des nächstniedrigeren Hydrats zusammenstossen. Die bezeichneten Punkte liegen bei — 55°, 27,4°, 30°, 55°, 66° und es sind dies gleichzeitig die Temperaturen, bei denen die Lösungen zu Gemischen der beiden Hydrate erstarren.

Um eine anschauliche Uebersicht über die obwaltenden Verhältnisse zu erhalten, denke man sich Konzentration und Temperatur einer Eisenchloridlösung durch einen Punkt gegeben, der rechts des durch die Kurvenstücke *ABCDEFGHJKL* abgegrenzten Gebiets liegt; durch Abkühlung durchläuft die Lösung zuerst eine horizontale Linie gleichbleibender Zusammensetzung und wird bei einer bestimmten Temperatur eines der Kurvenstücke, z. B. *FGH*, schneiden. Uebersättigung ausgeschlossen, wird in diesem Augenblicke Ausscheidung des festen Körpers erfolgen, zu dem das Kurvenstück gehört, also z. B. von $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$; bei weiterer Abkühlung wird die Kurve nach niedrigen Temperaturen hin durchlaufen, bis man ihren Endpunkt erreicht, wo noch ein zweiter fester Körper auftritt und völlige Erstarrung erfolgt. Hätte die Lösung genau die Zusammensetzung eines Hydrats, so würde sie bei seiner Schmelztemperatur, hätte sie die einem der Schnittpunkte der Kurven zweier benachbarter Hydrate entsprechende Zusammensetzung, so würde sie bei diesen Temperaturpunkten vollständig erstarren[1]). — Ein merkwürdiges Verhalten würde man beim Verdunsten einer Eisenchloridlösung beobachten, am auffallendsten zwischen 30° und 32°; daselbst würde eine verdünnte Lösung durch Wasserentziehung zuerst eintrocknen zu $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$,

[1]) Diese beiden Fälle sind gute Beispiele für die zwei S. 128 von uns unterschiedenen Arten (eutektischer und dystektischer) Gemische.

nachher verfliessen, dann eintrocknen zu $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$, nochmals zerfliessen und zum dritten Male eintrocknen zu $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$, und die ganze Reihenfolge dieser Erscheinungen entspricht stabilen Zuständen. Dies äusserst sonderbare Verhalten würde wohl ganz unerklärlich sein, wenn es nicht eine notwendige Folge der durch die Kurvenzeichnung Fig. 34 geforderten Verhältnisse wäre.

Wie aus den Kurvenästen *BCD*, *DEF* u. s. w. folgt, gibt es innerhalb gewisser Temperaturintervalle zwei gesättigte Lösungen von verschiedener Zusammensetzung, die mit dem festen Hydrat im Gleichgewichte sind; davon enthält immer die eine mehr Wasser, die andere weniger Wasser als das feste Hydrat. Die zweite Art gesättigter Lösungen wurde von Roozeboom gelegentlich einer Untersuchung[1]) über die Hydrate des Calciumchlorids aufgedeckt; es sei noch besonders betont, dass beide gesättigte Lösungen durchaus stabile und nicht etwa übersättigte sind. Uebersättigung tritt erst ein bei einer Lösung, die zu einem links der Kurvenstücke *ABCDEFGHJKL* liegenden Punkte gehört; durch Eintragung eines Stückchens des betreffenden festen Hydrats wird ihre Uebersättigung aufgehoben, wobei je nach Umständen ihr Gehalt an Eisenchlorid sich verringert oder vergrössert, je nachdem sich eine gesättigte Lösung der ersten oder der zweiten Kategorie herstellt.

Ich habe diese spezielle Untersuchung aus dem Grunde so ausführlich besprochen, weil ihr meiner Meinung nach hoher methodischer Wert beizulegen ist. Von den Hydraten des Eisenchlorids war vor Roozeboom nur das höchste sicher und ein zweites nur unvollständig bekannt; erst die systematische Untersuchung der Gleichgewichte führte mit Notwendigkeit zur Entdeckung der übrigen Hydrate. Als Roozeboom die Löslichkeitskurve des $5H_2O$-Hydrats untersuchte, stiess er auf gewisse Unregelmässigkeiten, die ihn die Existenz eines neuen Hydrats vermuten liessen und zur Entdeckung von $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ führten; der stabile Teil seiner Löslichkeitskurve erstreckt sich nur über *DEF*, d. h. von 27,4° bis 32,5° und von 30° bis 32,5°. Ohne eine derartig systematische Untersuchung hätte dies Hydrat kaum aufgefunden werden können.

Mit ähnlicher Gründlichkeit sind von Roozeboom und seinen Schülern noch eine Anzahl anderer Gleichgewichtszustände, die sich aus zwei Molekülgattungen aufbauen lassen, untersucht worden.

Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten durch Schmelzkurven. Genau, wie durch Bestimmung der Erstarrungspunkte von Gemischen aus Wasser und Eisenchlorid sich oben die Existenz kristallisierter Verbindungen beider Substanzen nachweisen liess, kann allgemein die Aufnahme von Schmelzkurven zur Auffindung chemischer Verbindungen dienen; eine solche verrät sich durch eine Spitze, weil ja ein Ueberschuss jeder der beiden Kompo-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 4. 31 (1889).

nenten erniedrigend auf den Schmelzpunkt der Verbindung wirken muss. Voraussetzung ist natürlich, dass die Verbindung rein und nicht etwa als isomorphes Gemenge auskristallisiert, weil ja andernfalls nicht notwendig ein Ueberschuss einer Komponente erniedrigend einwirkt.[1]) Die Frage, ob die betreffenden Verbindungen (wie z. B. die Hydrate des Eisenchlorids) auch im flüssigen Zustand existieren, lässt sich natürlich auf diesem Wege nicht entscheiden.

Besonders nützlich erweist sich diese Methode zur Untersuchung racemischer Gemische; wegen der völligen Gleichartigkeit der Rechts- und Linksverbindung den Erscheinungen des Kristallisierens gegenüber (S. 336) muss hier die Schmelzkurve symmetrisch vom racemischen Gemisch nach beiden Seiten zu den reinen Substanzen verlaufen. Nach der eingehenden Untersuchung Adrianis[2]) sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Eine kontinuierlich (konvex oder konkav) verlaufende Kurve deutet auf Mischkristalle;

2. zwei Kurven, die sich beim racemischen Gemisch schneiden, liefern einen eutektischen Punkt (keine Verbindung);

3. drei Kurven, deren mittelste ein Maximum besitzt, deuten auf eine racemische Verbindung; zu beiden Seiten liegt symmetrisch je ein eutektischer Punkt (Gemisch der Verbindung mit der Rechts- bezw. Linkskomponente).

Systeme, die aus drei Molekülgattungen aufgebaut sind. Die Untersuchung derartiger Systeme wird natürlich sehr viel komplizierter, indem die Mannigfaltigkeit der vollständigen Gleichgewichte bereits einen ausserordentlich hohen Grad erreicht. Demgemäss ist ihre experimentelle Durchforschung noch ziemlich lückenhaft; eingehender untersucht wurden bisher nur die aus $CuCl_2$, KCl und H_2O[3]), sowie die aus PbJ_2, KJ und H_2O[4]) aufgebauten Systeme; ferner die Gleichgewichte, die sich beim Zusammenbringen von K_2SO_4, $MgSO_4$ und H_2O herstellen[5]), sowie diejenigen zwischen $FeCl_3$, HCl und H_2O[6]). Eine Besprechung der interessanten, aber schon recht verwickelten Verhältnisse, auf die man dabei gestossen ist, muss hier unterbleiben, doch sei noch auf die Darstellung van't Hoffs in der schon wiederholt zitierten, kürzlich erschienenen „chemischen Dynamik" verwiesen. Bei aus vier Molekülgattungen aufgebauten Systemen werden die Verhältnisse schon überaus kompliziert; vgl. darüber die Untersuchung von Löwenherz[7]) über Systeme aus $MgSO_4$, K_2SO_4, KCl und H_2O oder das soeben erwähnte Werk von van't Hoff.

---

[1]) Vgl. hierzu besonders Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. **30.** 385 (1899).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **33.** 453 (1900).
[3]) Meyerhoffer, Zeitschr. physik. Chem. **5.** 97 (1890), **9.** 641 (1892).
[4]) Schreinemakers, ibid. **9.** 57 (1892).
[5]) Van der Heide, ibid. **12.** 416 (1893).
[6]) Roozeboom u. Schreinemakers, ibid. **15.** 588 (1894).
[7]) Ibid. **13.** 459 (1894) und **23.** 95 (1897).

Es ist zu beachten, dass die Phasenregel nichts anderes liefert, als ein Schema, dem sich die vollständigen heterogenen Gleichgewichte unterordnen müssen, und welches demgemäss jedem Forscher auf diesem Gebiete geläufig sein muss, gerade so wie etwa der analytische Chemiker nie vergessen darf, dass bei Ausführung seiner analytischen Operationen das Gesetz von der Erhaltung der Masse gewahrt bleiben muss. Wenn aber B. Roozeboom, in leicht begreiflicher Ueberschätzung der Bedeutung der Phasenregel, die ihn bei seinen schönen Experimentaluntersuchungen geleitet hat, nunmehr erklärt (Journ. of phys. chemistry **1.** 559, 1897), dass ein besserer Gesichtspunkt als die Phasenregel von Gibbs für die Gleichgewichte in heterogenen Systemen nicht vorhanden sei, so stellt er eine für die Forschung ebenso irreführende Behauptung auf, wie wenn ein analytischer Chemiker erklären wollte, es gebe für ihn keinen besseren Gesichtspunkt, als das Gesetz von der Erhaltung der Masse. Auch darf man doch nicht vergessen, dass für die meisten und bei weitem wichtigsten heterogenen Gleichgewichte, nämlich die unvollständigen, die Phasenregel ja gar nichts aussagt. Aber auch abgesehen hiervon darf die Forschung sich nie ein zu bescheidenes Ziel stellen, und die Chemie würde fast zu einer Trivialität degradiert werden, wenn man nach dem Ausspruche Roozebooms sich richten wollte. Die Molekulartheorien, die Thermodynamik unvollständiger Gleichgewichte und vor allem das Gesetz der chemischen Massenwirkung sind denn doch Gesichtspunkte von ungeheuer viel weittragenderer Bedeutung und viel tieferem Gehalt, als sie das Schema der Phasenregel zu bieten vermag, so nützlich und notwendig letztere der chemischen Forschung bisweilen (S. 614) sein kann[1]). — Roozeboom stellt die obigen Behauptungen gelegentlich der Besprechung eines Buches „The Phase rule" von Bancroft (Ithaka und Leipzig 1897) auf, das eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete enthält, und von dem er sagt, dass „die Chemiker jetzt mit Erstaunen werden sehen können, zu welcher bedeutsamen Entwicklung dieser Zweig ihrer Wissenschaft gelangt und welch vorzüglicher Führer die Phasenregel ist", während Ostwald (Zeitschr. physik. Chem. **23.** 706, 1897) wohl ungleich richtiger bemerkt, „dass kein Leser ohne Gefühl der Ermüdung die 248 Seiten des Buches wird durchlesen können". — Verwiesen sei noch auf die gute knappe Darstellung „Die Phasenregel und ihre Anwendungen" von W. Meyerhoffer (Leipzig und Wien 1893); ferner auf die S. 478 zitierte Abhandlung van't Hoffs und die Monographie „Zinn, Gips und Stahl", München b. Oldenbourg 1901. — Mit besonderer Freude ist natürlich zu begrüssen, dass Roozeboom selber seine Forschungen über die Phasenregel in einem Werke über die Phasenregel zusammenzustellen beginnt (erster Band erschienen Braunschweig b. Vieweg, 1901).

Thermodynamik des vollständigen Gleichgewichts. Wenn wir ein vollständiges Gleichgewicht eine Grenzkurve (S. 603) überschreiten lassen, so verschwindet eine Phase und eine neue tritt dafür auf; in der Grenzkurve selber sind diese beiden Phasen mit den übrigen koexistent. Bezeichnet Q die Wärmemenge, die bei dem Uebergang absorbiert wird, V_0 die gleichzeitige Volumzunahme des Systems und A die maximale äussere Arbeit, welche das System infolge der bezeichneten Veränderung erleidet, so liefert der zweite Hauptsatz die Gleichung (S. 23)

$$Q = T \frac{dA}{dT}.$$

[1]) So bemerkt dann auch van't Hoff ganz neuerdings: „Es ist schade, dass allmählich, wie wichtig auch der Inhalt der Phasenregel sein mag, eine gewisse Uebertreibung sich in Bezug auf den Umfang ihrer Tragweite entwickelt" (Ber. deutsch. chem. Ges. **35.** 4252, 1892).

Q sowohl wie A beziehen sich auf eine bestimmte Volumänderung V_0 des Systems (z. B. Volumzunahme um 1 ccm); bezeichnen wir mit p den Druck an dem Punkte der Grenzkurve, woselbst der Uebergang erfolgt, so wird

$$A = V_0 p \text{ und } dA = V_0 dp$$

und wir finden

$$Q = T \frac{dp}{dT} V_0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (I)$$

Diese Gleichung enthält alles, was der zweite Hauptsatz für ein im vollständigen Gleichgewichte befindliches chemisches System zu lehren vermag; selbstverständlich sind die für die Verdampfung (S. 61), für die Sublimation (S. 74) und für den Schmelzprozess (S. 77) abgeleiteten thermodynamischen Formeln spezielle Fälle der Gleichung (I), weil eben, wie S. 461 ff. ausführlich gezeigt, das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Aggregatzuständen den vollständigen beizuzählen ist. Da wir an den soeben zitierten Stellen des ersten Buches bereits wichtige Anwendungen der Gleichung (I) kennen gelernt haben und ihre Handhabung auch bei komplizierteren Fällen keine besonderen Schwierigkeiten bietet, so mag hier von der Besprechung weiterer spezieller Anwendungen Abstand genommen werden, umsomehr, als wir mit obiger Gleichung doch noch werden öfters zu operieren haben.

Gleichung (I) liefert einfache Resultate, wenn sie auf die Ueberschreitung der Grenzkurven in nächster Nähe ihres Schnittpunktes, d. h. des Uebergangspunktes, angewandt wird. Denken wir uns das System um den Uebergangspunkt in einem sehr kleinen Kreise herumgeführt, so werden sämtliche n Grenzkurven überschritten, und wir erhalten n Gleichungen der Form I

$$Q = T \frac{dp}{dT} V_0 \text{ oder } T V_0 = \frac{dT}{dp} Q.$$

Addieren wir die n Gleichungen, so folgt

$$\Sigma Q = \Sigma T \frac{dp}{dT} V_0 \text{ und } \Sigma T V_0 = \Sigma \frac{dT}{dp} Q;$$

nun ist ΣQ die beim Umkreisen des Uebergangspunktes in Summa entwickelte Wärme und demgemäss gleich Null, wie bei jedem reversiblen isothermen Kreisprozess (S. 20); dasselbe gilt von ΣV_0, weil das System zum ursprünglichen Volum zurückkehrt, und natürlich auch von $\Sigma T V_0$, weil T sich nur unendlich wenig während des Umkreisens ändert. Somit finden wir

$$\Sigma \frac{dp}{dT} V_0 = \Sigma \frac{dT}{dp} Q = 0;$$

dies sind die Beziehungen, welche zwischen den Werten der trigonometrischen Tangenten der Winkel, mit welchen die Grenzkurven in ihren gemeinschaftlichen Schnittpunkt einmünden, und den latenten Wärmen einerseits und den Volumänderungen anderseits bestehen müssen, die man beim Ersatz einer Phase durch eine andere wahrnimmt.

Wegen einer Anzahl weiterer allgemeiner Beziehungen, welche die Thermodynamik für die einzelnen Faktoren des vollständigen Gleichgewichts fordert, verweise ich auf die Untersuchungen von Riecke (Zeitschr. physik. Chem. **6**. 268. 411, 1890). Ueber die Lage der Kurven, die in einem Tripelpunkt einmünden, hat Tammann (vgl. die S. 100 zitierte Monographie S. 123 ff.) ein Theorem entdeckt, das sich folgendermaassen ausdrücken lässt: Die Verlängerung

einer der Gleichgewichtskurven muss immer zwischen die beiden andern Kurven fallen. Der Beweis dieses Satzes beruht auf der Betrachtung, dass einem Tripelpunkt in der Entropievolumebene graphisch dargestellt, ein Dreieck entspricht; für die Senkrechten auf den Dreiecksseiten gilt offenbar der entsprechende Satz, der beim Uebergang zum Drucktemperaturdiagramm zum obigen Theorem führt.

Kondensierte Systeme. Obwohl ebenso wie die bisher besprochenen Fälle den allgemeinen Gesetzen des vollständigen chemischen Gleichgewichts unterworfen, bieten doch die von van't Hoff[1]) als „kondensierte Systeme" bezeichneten Komplexe gewisse Eigenartigkeiten, die eine besondere Besprechung rechtfertigen; es sind dies inhomogene Systeme, deren einzelne reagierende Komponenten sämtlich in flüssigem oder festem Zustande, nicht in gasförmigem Zustande, zugegen sind. Das einfachste Prototyp derartiger Reaktionen ist das Schmelzen eines festen Körpers: der Gleichgewichtszustand, um welchen es sich hier handelt und der in der Koexistenz des festen Körpers und seines geschmolzenen Produktes besteht, ist ein vollständiger, weil es bei einer bestimmten Temperatur nur einen Druck gibt, unter welchem beide Phasen des Systems nebeneinander beständig sind; mit der Temperatur ändert sich dieser Druck, und zwar in einer aus der Thomsonschen Formel mit Hilfe der Volumänderung beim Schmelzen und der damit verbundenen Wärmeabsorption berechenbaren Weise (S. 72). Der Temperaturpunkt, bei dem beide Phasen unter Atmosphärendruck koexistent sind, heisst der Schmelzpunkt des festen Körpers.

Im Gegensatz zu den Reaktionen, woselbst eine gasförmige Phase entsteht oder verschwindet, ist bei den kondensierten Systemen die durch die Umwandlung erzeugte Volumänderung relativ sehr klein und demgemäss der Einfluss des Druckes auf die Gleichgewichtstemperatur nach Gleichung (I) (S. 617) nur ein sehr geringfügiger; so ändert sich der Siedepunkt sehr stark, der Schmelzpunkt nur relativ wenig mit dem äusseren Druck. Hierin allein haben wir die charakteristische Eigentümlichkeit der Reaktionen von kondensierten Systemen zu erblicken, die sie in einen offenbar rein quantitativen Gegensatz zu den Reaktionen stellt, wo Stoffe sich verflüchtigen.

Es ist daher meistens praktisch gleichgültig, ob wir die kondensierten Systeme bei Atmosphärendruck oder bei nicht allzusehr davon verschiedenen Drucken studieren, und noch viel weniger ist auf die geringfügigen Schwankungen des ersteren zu achten.

Die Temperatur, bei welcher alle Phasen des kondensierten Systems nebeneinander existieren können, bezeichnen wir als Umwandlungstemperatur; unterhalb dieser geht also die Reaktion vollständig (d. h. bis zum völligen Aufbrauch mindestens einer Phase) in dem einen, oberhalb im entgegengesetzten Sinne vor sich. Die Umwandlungs-

[1]) Études de dyn. chim. S. 139.

temperaturen der S. 606 und 612 besprochenen Systeme finden wir also, wenn wir auf denjenigen Grenzkurven, die das Bereich von lauter flüssigen oder festen Phasen scheiden, den zum Atmosphärendruck gehörigen Temperaturpunkt aufsuchen; übrigens liegen sie, wie wir weiter unten noch ausführlicher darlegen werden, fast stets in allernächster Nähe des Schnittpunktes der Grenzkurven, d. h. des Uebergangspunktes.

Lassen wir in einem kondensierten Systeme die Umwandlung nur wenig unterhalb der Umwandlungstemperatur sich im einen Sinne vollziehen, erwärmen hierauf bis nur wenig über die Umwandlungstemperatur, so dass nunmehr die Reaktion im entgegengesetzten Sinne sich abspielt, so befindet sich nach Abkühlung auf die gewöhnliche Temperatur das System wieder im anfänglichen Zustande; die beiden entgegengesetzten Umwandlungen vollzogen sich von selbst, sind also im stande, einzeln eine gewisse äussere (übrigens geringfügige) Arbeit zu leisten. Es muss daher bei diesem Kreisprozesse Wärme von höherer auf tiefere Temperatur gesunken sein, d. h. es muss die Umwandlung unterhalb der Umwandlungstemperatur unter Wärmeentwicklung, oberhalb der Umwandlungstemperatur unter Wärmeabsorption sich abspielen, oder es muss das bei höherer Temperatur beständige aus dem bei tieferer Temperatur beständigen Systeme sich unter Wärmeabsorption bilden.

Bekanntlich bedarf es stets einer Temperatursteigerung, um eine feste Substanz zu schmelzen; diese Erfahrung bedingt mit Notwendigkeit, dass es zum Schmelzen einer Wärmezufuhr bedarf.

Allotrope Umwandlung. Ein wichtiges Beispiel eines kondensierten Systemes ist das Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen des gleichen Stoffes. Wohl studiert ist die Umwandlung des rhombischen in den monoklinen Schwefel. Unter Atmosphärendruck sind diese beiden Phasen bei 95,6° im Gleichgewicht; wird der Druck konstant erhalten, so geht oberhalb dieser Temperatur der rhombische Schwefel in den monoklinen, unterhalb derselben umgekehrt der monokline in den rhombischen über, und zwar verläuft beide Male die Reaktion ohne Aenderung der Zusammensetzung einer der Phasen und demgemäss vollständig, wie es bei allen derartigen Reaktionen der Fall ist. Die Umwandlungstemperatur, welche also dem Schmelzpunkte vollkommen analog ist, variiert mit dem äusseren Druck und zwar, wie aus den Betrachtungen des vorstehenden Abschnittes sofort ersichtlich, in einer durch die gleiche (Thomsonsche) Formel gegebenen Weise, welche über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom äusseren Druck Aufschluss gibt.

Bezeichnen also dT die der Druckzunahme dp entsprechende Erhöhung der Umwandlungstemperatur, σ und τ die spezifischen Volumina von monoklinem und rhombischem Schwefel bei der Umwandlungstemperatur T (in absoluter Zählung), r die bei der Umwandlung von 1 g Schwefel absorbierte Wärme in cal., so wird nach S. 72

$$\frac{dT}{dp} = 24{,}25\,\frac{T(\sigma - \tau)}{1000\,r}$$

und da

$$T = 273 + 95{,}6^{\circ},\ \sigma - \tau = 0{,}0126 \text{ ccm},\ r = 2{,}52 \text{ cal.},$$

so wird

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}045^{\circ},$$

d. h. die Umwandlungstemperatur muss durch Erhöhung des äusseren Druckes pro Atmosphäre um 0,045° steigen. Die von Reicher[1]) ausgeführte experimentelle Prüfung dieser theoretischen Vorhersagung bestätigte sie sogar quantitativ, indem die beobachtete Erhöhung der Umwandlungstemperatur ca. 0,05° betrug. Aehnlich gelangte man in einer sehr grossen Anzahl analoger Fälle immer zu dem gleichen Ergebnis, dass es für zwei Modifikationen eines dimorphen Körpers regelmässig eine dem Schmelzpunkte analoge Temperatur gibt, unterhalb deren (bei Atmosphärendruck) nur die eine, oberhalb deren nur die andere dem Gleichgewichtszustande entspricht, und dass demnach beim Ueberschreiten dieser Temperatur eine totale Umwandlung der einen Modifikation in die andere erfolgt[2]). Von van't Hoff ist diese Gesetzmässigkeit als „Unverträglichkeit kondensierter Systeme" bezeichnet worden.

Wenn der Einfluss des Druckes auf die Umwandlungstemperatur allotroper Modifikationen also auch nur ein geringfügiger ist, so besteht er doch in allen Fällen und kann sehr bedeutend werden, wenn es sich um die Mitwirkung enormer Drucke handelt[3]). Dieser Punkt ist von grosser Wichtigkeit für die Mineralogie; unter dem ungeheuren Druck erkaltenden Gesteins konnten Modifikationen entstehen, deren Darstellung im Laboratorium bisher nicht gelang, weil man die Bedingungen ihrer Bildung noch nicht herzustellen vermochte.

Uebrigens wird das Studium der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen allotropen Formen einer Substanz häufig durch die Trägheit der Umwandlung unmöglich gemacht; so wissen wir kaum Sicheres darüber, welche von den Modifikationen des Kohlenstoffs die stabilere ist, wo die Umwandlungstemperatur liegt u. s. w. Auch der Schluss, dass Graphit bei höherer Temperatur beständiger sein müsste als Diamant, weil er sich nach S. 583 aus Diamant unter Wärmeabsorption bilden würde, ist nicht zwingend, weil wegen der Verschiedenheit der spezifischen Wärme beider Modifikationen die Umwandlungswärme sich mit der Temperatur ändert und daher die Umwandlungswärme bei der Umwandlungstemperatur, auf die es allein ankommt, sogar dem Vorzeichen

---

[1]) Zeitschr. f. Krist. 8. 593 (1884).

[2]) Andere hierhergehörige Beispiele s. O. Lehmann, Molekularphysik I. Leipzig 1888.

[3]) Vgl. hierzu besonders die in dem S. 100 zitierten Werke Tammanns mitgeteilten Versuche und Rechnungen.

nach von der auf gewöhnliche Temperatur bezüglichen verschieden sein könnte [1]).

In Bezug auf die Geschwindigkeit der Umwandlung bestehen die allergrössten Unterschiede. In einzelnen Fällen, z. B. beim Tetrabrommethan, ist sie etwa so gross wie beim Erstarren eines geschmolzenen Körpers, in anderen ist sie so klein, dass sich beide Modifikationen jahrelang erhalten lassen, ohne dass die Umwandlung eintritt. In solchen Fällen ist es dann oft gar nicht möglich zu entscheiden, welche von beiden Modifikationen die stabile ist und wo die Umwandlungstemperatur liegt, z. B. bei Graphit und Diamant oder bei Quarz und Tridymit. Während beim Schmelzen bisher Ueberschreitungen nur in der einen Richtung beobachtet worden sind, indem sich eine flüssige Substanz wohl unter dem Schmelzpunkt abkühlen lässt, ohne zu erstarren, nicht aber eine feste Substanz über dem Schmelzpunkt erwärmen lässt, ohne zu schmelzen, sind sie bei Umwandlungserscheinungen nach beiden Richtungen möglich, so dass eine Substanz sich auch oft weit über den Umwandlungspunkt erwärmen lässt, ohne in die in diesem Temperaturgebiet stabile Form überzugehen. Häufig wird der Uebergang in die stabilere Modifikation durch Berührung mit der schon umgewandelten Substanz beschleunigt, gerade wie das Gefrieren einer unterkühlten Flüssigkeit durch einen Kristall des festen Körpers eingeleitet werden kann. Ein sehr schönes Beispiel hierfür ist das von E. Cohen [2]) eingehend studierte Zinn. Die weisse Form desselben, in der das Zinn gewöhnlich bekannt ist, die eigentlich nur oberhalb 20° stabil ist, kann sehr tief abgekühlt werden, ohne dass eine Umwandlung in die graue eintritt. In sehr kalten Wintern kommt gelegentlich eine spontane Bildung des grauen Zinns zu stande, die ganze Masse zerfällt dann zu Pulver. Wird nun aber weisses Zinn mit einer Spur des grauen Zinns „infiziert", so schreitet der Zerfall des Zinns durch Umwandlung in die graue Form, die „Zinnpest", auch bei gewöhnlicher Temperatur vorwärts.

Schmelzung kristallwasserhaltiger Salze. Zu den weiteren hierher gehörigen Erscheinungen, die im Gegensatz zu den obigen mehr physikalischer Natur bereits ins chemische Gebiet hineinfallen, gehört die sogenannte Schmelzung kristallwasserhaltiger Salze. Dass man es hier nicht mit einer einfachen Schmelzung, nämlich einer glatten Verwandlung des festen Körpers in eine Flüssigkeit, zu tun hat, beweist der Umstand, dass die Schmelzung häufig von einer Ausscheidung eines kristallwasserärmeren Salzes begleitet ist. So entsteht bei der Verflüssigung des Glaubersalzes ($SO_4Na_2 . 10 H_2O$) neben dem flüssigen Produkte (an Glaubersalz gesättigter wässeriger Lösung) auch das feste anhydrische Salz SO_4Na_2. Man ersieht sofort, dass es sich hier um

[1]) Ueber die Bildung des Diamants vgl. das hochinteressante Werk von Moissan, Der elektrische Ofen, Berlin 1897 (deutsch von Zettel).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **30.** 601 (1899); **33.** 57 (1900); **35.** 588 (1900).

ein „vollständiges Gleichgewicht" handelt; denn bei der Verflüssigung des Glaubersalzes z. B. haben wir 3 Phasen: $SO_4Na_2 . 10\,H_2O$ (fest), SO_4Na_2 (fest), $H_2O + x SO_4Na_2$ (gesättigte Lösung) zu unterscheiden, und da wir zum Aufbau aller drei Phasen mindestens zweier Molekülgattungen, H_2O und Na_2SO_4, bedürfen, so muss nach der Phasenregel einem gegebenen Drucke eine und nur eine Temperatur entsprechen, bei welcher die drei Phasen nebeneinander beständig sind. Unterhalb dieser Temperatur geht die Reaktion

$$SO_4Na_2 . 10\,H_2O \rightleftarrows SO_4Na_2 + 10\,H_2O$$

vollständig im Sinne von rechts nach links, oberhalb vollständig im Sinne von links nach rechts vor sich. Die dem Atmosphärendrucke entsprechende Temperatur (33°) nennen wir auch hier „Umwandlungstemperatur". Sie ändert sich übrigens wegen der geringen Volumänderungen, die mit der Reaktion verbunden sind, nur wenig mit dem äusseren Druck.

Bildung von Doppelsalzen. Es haben sich ferner[1]) eine Anzahl Umwandlungstemperaturen bei kondensierten Systemen nachweisen lassen, welche aus vier Phasen bestehen und die sich nach der Phasenregel demgemäss aus mindestens drei Molekülgattungen aufbauen lassen. Eine derartige Reaktion ist die Doppelsalzbildung, z. B. die Bildung des Blödits (Astrakanit, Symonit), $(SO_4)_2Na_2Mg . 4\,H_2O$, aus den Sulfaten des Natriums und Magnesiums, die nach der Gleichung

$$SO_4Na_2 . 10\,H_2O + SO_4Mg . 7H_2O \rightleftarrows (SO_4)_2Na_2Mg . 4\,H_2O + 13\,H_2O$$

vor sich geht. Die vier im Gleichgewichte koexistierenden Phasen sind gebildet durch die drei festen Salze und die an ihnen gesättigte Lösung. Die Gleichgewichtstemperatur liegt bei 21,5°; oberhalb sind nur die rechts, unterhalb nur die links in der Reaktionsgleichung vorkommenden Phasen existenzfähig, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht. Mischt man unterhalb 21,5° feingepulverten Blödit mit Wasser in obigem Verhältnisse, so erstarrt der anfangs dünne Brei in kurzer Frist zu einem vollkommen trockenen festen Gemenge der beiden Sulfate; oberhalb 21,5° findet dies nicht statt. Mischt man umgekehrt die beiden Sulfate des Natriums und Magnesiums in molekularen Verhältnissen zu einem feinen Pulver, so tritt oberhalb 21,5° nach kürzerer oder längerer Zeit Blöditbildung ein, während das frei gewordene Wasser eine teilweise Verflüssigung desselben veranlasst: unterhalb 21,5° bleibt das Gemenge unverändert. Als eine weitere Komplikation ist hier übrigens die Verflüssigung des Glaubersalzes zu beachten, die, wie oben besprochen, ohne Gegenwart fremder Salze bei 33° erfolgt, hier aber infolge der Gegenwart des Magnesiumsulfats im molekularen Verhältnis eine Depression von ca. 7° erleidet, ähnlich wie der Schmelzpunkt des Wassers durch Gegenwart gelöster Salze heruntergedrückt wird.

---

[1]) van't Hoff und van Deventer, Zeitschr. physik. Chem. 1. 170 (1887).

Vollkommen analog liegen die Verhältnisse bei der Bildung des traubensauren Natriumammoniums, eines Doppelsalzes, welches oberhalb 27° sich durch Zusammenreiben eines trockenen Gemisches von rechts- und linksweinsaurem Natriumammonium herstellen lässt, unterhalb dieser Temperatur aber nicht. Bei der Umwandlungstemperatur selber sind auch hier vier Phasen, nämlich die drei festen Salze und ihre gesättigte Lösung, koexistent. Bei jeder anderen Temperatur geht die Reaktion

$$2\,C_4O_6H_4NaNH_4 \,.\, 4\,H_2O \rightleftarrows (C_4O_6H_4NaNH_4)_2 \,.\, 2\,H_2O + 6\,H_2O$$

vollständig in dem einen oder anderen Sinne vor sich. Wenn man also nach der S. 336 beschriebenen Methode eine Spaltung eines optisch inaktiven Gemisches der Rechts- und Linksverbindung vornehmen will, so ist es unumgänglich notwendig, auf der richtigen Seite der Umwandlungstemperatur zu operieren (in obigem Falle z. B. unterhalb derselben).

Die Bildung von Calciumkupferacetat ($CaCu(Ac)_4 \,.\, 8\,H_2O$) aus den beiden Einzelsalzen ($Ca(Ac)_2 \,.\, H_2O$ und $Cu(Ac)_2 \,.\, H_2O$) und der entsprechenden Menge Wasser, nämlich $6\,H_2O$, bietet insofern Eigentümlichkeiten[1]), dass sie bei niederen Temperaturen wohl, nicht aber oberhalb 76° vor sich geht, dass also beim Ueberschreiten dieser Temperatur das Doppelsalz zersetzt wird, anstatt sich wie die bisher besprochenen zu bilden, und dass ferner die durch die Temperaturerhöhung veranlasste Spaltung des Doppelsalzes von einer sehr bedeutenden Kontraktion und deutlich sichtbaren Farbänderung begleitet ist, indem das Doppelsalz blau, das Kupferacetat grün und das Calciumacetat farblos ist.

Von Meyerhoffer[2]) sind ferner die Bildungen des Kuprikaliumchlorids ($CuCl_2KCl$) und Kupribikaliumchlorids ($CuCl_2\,2\,KCl \,.\, 2\,H_2O$) eingehend untersucht worden. Die Umwandlungstemperaturen der beiden Reaktionen

$$CuCl_2\,2\,KCl\,2\,H_2O \rightleftarrows CuCl_2KCl + KCl + 2\,H_2O$$
$$CuCl_2\,2\,KCl\,2\,H_2O + CuCl_2\,2\,H_2O \rightleftarrows 2\,CuCl_2KCl + 4\,H_2O$$

ergaben sich zu 92 bezw. 55°; unterhalb derselben sind nur die links, oberhalb nur die rechts stehenden Systeme existenzfähig. Bei der Umwandlungstemperatur selber sind in beiden Fällen vier verschiedene Phasen koexistent, zu deren Aufbau wir in beiden Fällen dreier Molekülgattungen (H_2O, KCl, $CuCl_2$) bedürfen. Die links stehenden Systeme unterscheiden sich durch die Gegenwart eines Moleküls Kuprichlorid; der Umstand, dass hierdurch die Umwandlung des Kupribikaliumchlorids um 37° heruntergedrückt ist, erinnert wiederum an die Depression des Schmelzpunktes eines Lösungsmittels durch fremden Zusatz[3]).

---

[1]) Reicher, Zeitschr. physik. Chem. **1.** 221 (1887).

[2]) Ibid. **3.** 336 (1889) u. **5.** 97 (1890).

[3]) Wegen einer Reihe weiterer Beispiele vgl. die S. 476 erwähnte Monographie van't Hoffs.

Doppelte Umsetzung fester Salze. Schliesslich sind auch einige kondensierte Systeme bekannt, wo im Gleichgewichte fünf Phasen koexistieren und demgemäss es vier Molekülgattungen bedarf, um sie einzeln aufbauen zu können. Dies ist der Fall bei der doppelten Umsetzung fester Salze, wie z. B. bei der Umsetzung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium zum Doppelsalze Natriummagnesiumsulfat (Blödit) und Magnesiumchlorid, welche im Sinne der Gleichung

$$2NaCl + 2SO_4Mg \cdot 7H_2O \rightleftarrows (SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O + 4H_2O$$

vor sich geht. Die Umwandlungstemperatur liegt bei 31°; mischt man unterhalb derselben fein gepulverten Blödit mit Magnesiumchlorid und Wasser in obigem Verhältnis, so erstarrt der anfangs dünne Brei zu einer vollkommen trockenen festen Masse, die aus Kochsalz und Magnesiumsulfat besteht, während er oberhalb 31°. ungeändert bleibt, und umgekehrt verwandelt sich ein äquimolekulares Gemenge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat nur oberhalb 31° in Blödit und Magnesiumchlorid unter teilweiser, durch die Wasserabscheidung bedingter Verflüssigung der Masse. In der Umwandlungstemperatur selber sind also fünf, aus den vier festen Salzen und ihrer gesättigten Lösung gebildete Phasen nebeneinander beständig. Genau entsprechend liegen die Verhältnisse bei der Reaktion

$$SO_4Na_2 \cdot 10H_2O + 2KCl \rightleftarrows SO_4K_2 + 2NaCl + 10H_2O,$$

deren Umwandlungstemperatur bei 3,7° liegt[1]).

Dampfspannung und Löslichkeit bei der Umwandlungstemperatur. Wir haben bei allen obigen kondensierten Systemen den Fall vor uns gehabt, dass n Molekülgattungen in $n + 1$ Phasen reagierten, dass dieselben also in einem vollständigen Gleichgewichte sich befanden. Wir können nun aber in allen Fällen noch eine neue Phase dem System uns zugefügt denken, nämlich die gasförmige, indem wir das System unter seinem Dampfdrucke, anstatt unter Atmosphärendruck, uns stehend denken. Hierdurch wird natürlich die Umwandlungstemperatur verschoben werden, aber diese Verschiebung ist ja infolge ihrer geringen Abhängigkeit vom äusseren Drucke, in welcher wir eben die hervorstechende Eigentümlichkeit der kondensierten Systeme erblickten, nur eine relativ geringe und wohl selten auch nur nach Zehntelgraden zählende. Unter diesen Umständen haben wir ein System, von $n + 2$ Phasen vor uns, zu dessen Aufbau wir nur n Molekülgattungen bedürfen; der Punkt, in welchem die $n + 2$ Phasen koexistieren, ist also ein „Uebergangspunkt“ in dem S. 601 definierten Sinne und zwar ein $(n + 2)$-facher.

Der Dampfraum über den n-Systemen wird erfüllt sein von den Dämpfen, die jede der festen oder flüssigen Phasen entsendet, und wenn auch der Dampfdruck einzelner, z. B. der festen wasserfreien Salze ein äusserst geringer ist, so wird er doch nicht absolut Null sein, son-

[1]) van't Hoff und Reicher, Zeitschr. physik. Chem. 3. 482 (1889).

dern einen wenn auch nur minimalen Beitrag zur Gesamtspannung liefern. Betrachten wir nun einerseits die links, anderseits die rechts in der Reaktionsgleichung stehenden Phasen, die also ineinander überführbar sind, so folgt aus dem Umstande, dass sie unter den betreffenden Bedingungen der Temperatur und des Druckes nebeneinander beständig sind, mit Notwendigkeit, dass bei der Gleichgewichtstemperatur der von den beiden Gruppen von Phasen gesondert ausgesandte Dampf gleiche Zusammensetzung und Dichte hat. Es müssen sich also die Dampfdruckkurven der beiden ineinander überführbaren Systeme, z. B. des Eises und Wassers, des rhombischen und monoklinen Schwefels, des Glaubersalzes und der an SO_4Na_2 gesättigten wässerigen Lösung u. s. w. im Uebergangspunkte und somit annähernd auch in der sehr nahe gelegenen Umwandlungstemperatur schneiden — eine Folgerung, die sich in allen bisher untersuchten Fällen auf das beste bewährt hat. Häufig ist es nun möglich, beide Systeme gesondert oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur, wo also einmal das eine, das andere Mal das andere im labilen Zustande sich befindet, auf ihren Dampfdruck zu untersuchen. Dann muss offenbar die Dampfspannung des stabilen Systems die kleinere, die des labilen die grössere sein, und in der Tat haben die Messungen auch das Resultat ergeben, dass, während vor der Umwandlungstemperatur das stabile System den kleineren Dampfdruck zeigte, oberhalb derselben umgekehrt das gleiche, nun labil gewordene System den grösseren Dampfdruck aufwies.

Eine analoge Folgerung ergibt sich für die Löslichkeit der beiden Gruppen von Phasen, die im Sinne der betreffenden Reaktionsgleichung ineinander überführbar sind. Behandeln wir beide bei der Umwandlungstemperatur mit irgend einem (chemisch nicht einwirkenden) Lösungsmittel, so müssen zwei Lösungen gleicher Zusammensetzung und Konzentration entstehen; andernfalls würde, wenn wir die beiden Lösungen miteinander kommunizieren liessen, ein Ausgleich der Unterschiede der Zusammensetzung vermöge Diffusion stattfinden, während dort, wo die beiden Gruppen von Phasen mit ihren beiden, miteinander in Verbindung gesetzten Lösungen in Berührung sind, die Konzentration durch erneute Auflösung oder Auskristallisation immer erhalten bliebe, und ein derartiger Prozess würde notwendig zum Verschwinden einer oder mehrerer Phasen führen, was unmöglich ist, da sie doch tatsächlich im Gleichgewichte sind. Auch diese Folgerung ist von van't Hoff und seinen Schülern in einer grossen Anzahl Fälle experimentell bestätigt worden. So kam z. B. einer gesättigten wässerigen Blöditlösung bei der Umwandlungstemperatur (21,5°) die gleiche Konzentration zu wie einer an dem Gemische von Natriumsulfat und Magnesiumsulfat gesättigten Lösung; vorher besass das Gemisch der beiden Sulfate als stabiles System die kleinere, der Blödit als das labile System die grössere Löslichkeit. Es hat also die Lösung des instabilen Systems den Charakter einer übersättigten Lösung, wie auch tatsächlich bei Berührung mit den Bestandteilen des anderen Systems Kri-

stallisation erfolgt. Oberhalb des Uebergangspunktes tauschen die beiden Systeme ihre Rollen und im Uebergangspunkte selber schneiden sich die Löslichkeitskurven. — Den amorphen Substanzen (S. 99) muss, weil sie einen instabilen Zustand darstellen, grössere Dampfspannung und Löslichkeit zukommen als den kristallisierten.

Bestimmung der Umwandlungstemperatur. Eine obere und eine untere Grenze für die Umwandlungstemperatur ist in den meisten Fällen leicht zu erhalten, indem man zwei Temperaturpunkte aufsucht, bei denen die Reaktion einmal in der einen, das andere Mal in der entgegengesetzten Richtung vor sich geht. Eine genauere Bestimmung ist aber auf diesem Wege wegen der häufig stattfindenden Verzögerungen der Reaktion in den seltensten Fällen zu erzielen; doch kann man zu diesem Ende fast immer mittels einer der nachstehenden, von van't Hoff ersonnenen Methoden gelangen, die zum Teil an die der Schmelzpunktsbestimmungen (S. 329) erinnern.

1. Der Umstand, dass die Umwandlung der einen Gruppe kondensierter Systeme in die andere immer mit einer mehr oder weniger grossen Volumveränderung verbunden ist, lässt sich in folgender Weise verwenden. Man füllt die Bestandteile der einen Gruppe innig gemischt in ein Dilatometer, welches im übrigen mit einer indifferenten Flüssigkeit (Oel) gefüllt ist; mit ganz allmählich zu vollziehender Aenderung der Temperatur des Wasserbades, in welches das Hohlgefäss des Dilatometers eintaucht, variiert das Oelniveau in der herausragenden Kapillare stetig, und nur in unmittelbarer Nähe der Umwandlungstemperatur zeigt sich eine plötzliche, durch die vollzogene Umwandlung hervorgerufene, und im Vergleich zu den sonstigen stetigen Aenderungen sehr bedeutende Verschiebung des Oelniveaus. Um das Eintreten der Reaktion zu befördern und das Verharren des Systems im labilen Zustande möglichst zu verhüten, erweist es sich häufig als vorteilhaft, von den Produkten der Umwandlung anfänglich ein wenig beizumengen.

2. Der Umstand, dass die Umwandlung stets von Entwicklung oder Absorption von Wärme begleitet ist, kann zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur in ähnlicher Weise dienen, wie die Wärmeentwicklung beim Gefrieren eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes ermöglicht. Dasjenige System, welches unter Wärmeentwicklung in das andere übergeht, wird unterkühlt; tritt dann die Reaktion ein, so steigt die Temperatur bis zur Umwandlungstemperatur, die man an einem eingesenkten Thermometer abliest.

3. Man bestimmt die Dampfdruckkurven oder die Löslichkeitskurven der beiden Systeme und sucht ihren Schnittpunkt auf, welcher der gesuchten Temperatur entspricht. Zur Messung der geringen Dampfdruckunterschiede, um welche es sich hier handelt, bedient man sich passend des Differentialtensimeters[1]). So ergab sich bei Ermittlung der Umwandlungstemperatur der Systeme

[1]) Bremer, Zeitschr. physik. Chem. 1. 424; Frowein, ibid. 1. 10 (1887).

$$SO_4Na_2 . 10H_2O \rightleftarrows SO_4Na_2 + 10H_2O$$

die Gleichheit der Dampftensionen bei 32,5—32,6°, während sich aus Loewels Löslichkeitsbestimmungen der beiden festen Salze

Temperatur	Lösungen von	
	SO_4Na_2	$SO_4Na_2 . 10H_2O$
31,84°	40	50,37
32,78°	50,76	49,71

durch Interpolation die Gleichheit der Löslichkeiten bei 32,65° ergibt. Beide Temperaturen stimmen untereinander ausgezeichnet und mit dem direkt bestimmten sogenannten Schmelzpunkte (33°) hinreichend überein.

III. Kapitel.

Thermochemie III. Temperatur und unvollständiges Gleichgewicht.

Thermodynamik des unvollständigen Gleichgewichts. Während der Einfluss der Temperatur bei einem vollständigen Gleichgewichte immer derart ist, dass bei konstant erhaltenem Drucke die geringste Aenderung der Temperatur genügt, um eine der Phasen zum gänzlichen Verschwinden zu bringen, also eine durchgreifende Umgestaltung des Systems erzeugt, hat die gleiche Aenderung eine ganz andere Wirkung beim unvollständigen Gleichgewicht; eine sehr kleine Temperaturänderung erzeugt hier stets nur eine sehr geringfügige Aenderung des Gleichgewichts, indem sich das Massenverhältnis der reagierenden Bestandteile durch Verschiebung des Gleichgewichts im einen oder anderen Sinne immer so ändert, dass die geringfügige Aenderung, die der Reaktionskoeffizient durch eine kleine Temperaturänderung erfährt, gerade kompensiert wird.

Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse, wenn man bei konstanter Temperatur den äusseren Druck nur wenig ändert; im ersten Falle beobachtet man dann wiederum den völligen Aufbrauch einer Phase, im zweiten eine nur sehr geringfügige Verschiebung des Gleichgewichts.

Bezeichnen wir mit $\frac{\partial p}{\partial T} dT$ die Aenderung, die der Druck eines Reaktionsgemisches durch die Temperatursteigerung dT bei konstant erhaltenem Volumen erfährt, mit $\frac{\partial Q}{\partial V} dV$ die Wärmeabsorption, die

stattfindet, wenn man bei konstanter Temperatur das Volumen des Reaktionsgemisches um dV vergrössert, so gilt nach S. 26

$$\frac{\partial Q}{\partial V} = T\frac{\partial p}{\partial T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(II)}^*$$

Die Gleichung (II), von der die Gleichung (I) S. 617 ein spezieller Fall ist, zu dem wir gelangen, wenn Q und V einander proportional sind, ist anwendbar sowohl auf ein gasförmiges System wie auf eine Lösung, wenn man in ersterem Falle den Gleichgewichtsdruck p mittels eines gewöhnlichen Manometers, im letzteren mittels einer osmotischen Vorrichtung misst; sie behält ihre Anwendbarkeit auch dann, wenn die Gase oder die gelösten Stoffe im Zustande beliebig starker Konzentration[1]) reagieren und beliebige feste Stoffe am Gleichgewicht teilnehmen. Man überzeugt sich auch leicht, dass man durch Anwendung obiger Formel auf das Gleichgewicht zwischen Lösung und ihrem Dampfe zu der Kirchhoffschen Gleichung gelangt, die wir auf einem prinzipiell nicht verschiedenen Wege S. 118 abgeleitet haben.

Allein gerade wegen ihrer Allgemeinheit wird Gleichung (II) unhandlich, so dass der Wunsch nach einer bequemeren Fassung rege wird; eine solche ergibt sich, wenn wir wiederum, wie bei Behandlung des unvollständigen Gleichgewichts im vorigen Buche, den Fall ins Auge fassen, dass die Phasen variabler Zusammensetzung des Systems entweder gasförmige von nicht zu hohem Drucke, oder Lösungen von nicht zu hoher Konzentration sind.

Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore. Es ist van't Hoff gelungen, die Gleichungen, welche sich aus der Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf die obigen speziellen chemischen Vorgänge ergeben. auf eine sehr einfache Form zu bringen. Für ein chemisches System, das aus einer Phase variabler Zusammensetzung (Gasgemisch oder verdünnter Lösung) und beliebig vielen Phasen konstanter Zusammensetzung besteht, gilt, wenn es sich um eine nach dem Schema

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' a_1' + \nu_2' a_2' + \ldots + n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

verlaufende Reaktion handelt, worin a_1, $a_2 \ldots a_1'$, $a_2' \ldots$ mit den Molekülzahlen ν_1, $\nu_2 \ldots \nu_1'$, $\nu_2' \ldots$ reagierende feste Körper bedeuten, nach dem Gesetze der Massenwirkung die Gleichung (S. 430)

$$K = \frac{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(III)}$$

worin c_1, $c_2 \ldots c_1'$, $c_2' \ldots$ die Konzentrationen der Molekülgattungen A_1, $A_2 \ldots A_1'$, A_2' bedeuten.

Der Gleichgewichtskoeffizient K ist bei gegebener Temperatur konstant, d. h. unabhängig von dem Massenverhältnis der reagierenden Stoffe; seine Aenderung mit der

---

[1]) Vgl. z. B. van Deventer und van der Stadt, Zeitschr. physik. Chem. **9**. 43 (1891).

* vgl. p. 26 $\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

Temperatur ist es, welche durch die von van't Hoff aufgestellte Gleichung bestimmt wird:

$$\frac{d\,ln\,K}{dT} = -\frac{q}{RT^2};$$

hierin bedeutet *ln*, wie immer, den natürlichen Logarithmus, q die Wärmetönung der Reaktion, gemessen bei der absoluten Temperatur T, und R die Gaskonstante. Diese Gleichung, die im folgenden Abschnitt bewiesen werden wird, ist von höchster Wichtigkeit und vielseitiger Anwendung, wie wir im folgenden sehen werden, und es muss derjenige, welcher tiefer in die Beziehungen zwischen Wärme und chemischer Energie eindringen will, durchaus mit ihrer Bedeutung und Handhabung vertraut sein.

Während die Gleichung von Guldberg und Waage

$$K = \frac{c_1'^{n_1'}\, c_2'^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1}\, c_2^{n_2} \ldots}$$

den Einfluss von Konzentrationsänderungen bei konstant gehaltener Temperatur kennen lehrt, unterrichtet uns die van't Hoffsche Gleichung

$$\frac{d\,ln\,K}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

über den Einfluss der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand eines Systems bei konstant gehaltenem Volumen; ich schlage daher vor, jene als Gleichung der Reaktionsisotherme und diese entsprechend als Gleichung der Reaktionsisochore zu bezeichnen.

Letztere ist eine Differentialgleichung; ihr Integral ergibt sich zu

$$ln\,K = \frac{q}{RT} + B,$$

worin B eine Integrationskonstante vorstellt.

Beträgt der Wert von K bei den Temperaturen T_1 und T_2 bezw. K_1 und K_2, so ergibt sich

$$ln\,K_1 = \frac{q}{RT_1} + B$$

$$ln\,K_2 = \frac{q}{RT_2} + B$$

und durch Subtraktion

$$ln\,K_2 - ln\,K_1 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Bei Ausführung der Integration war aber vorausgesetzt, dass q sich mit der Temperatur nicht ändert, was in Wirklichkeit nur annähernd erfüllt ist. Wenn aber die Aenderungen nur klein sind und die Temperaturen T_1 und T_2 einander nicht zu fern liegen, so wird obige Gleichung durchaus brauchbar sein und einen der Temperatur $\frac{T_1 + T_2}{2}$ entsprechenden Wert von q liefern.

Ableitung der Reaktionsisotherme. Die Gleichung der Reaktionsisotherme, die wir als den allgemeinen Ausdruck des Gesetzes der chemischen Massenwirkung anzusehen haben, lässt sich, wie bereits S. 429 dargelegt, durch kinetische Betrachtungen mindestens sehr wahrscheinlich machen. Eine überaus reichhaltige Erfahrung berechtigt uns ferner, wie wir es im dritten Buche eingehend gezeigt haben, das Gesetz der Massenwirkung als eine experimentell wohlbegründete Tatsache anzusehen. Trotz alledem wird bei der fundamentalen Wichtigkeit jenes chemischen Grundgesetzes eine nähere Untersuchung der Frage nicht überflüssig sein, wie sich die Forderungen der Thermodynamik zu ihm stellen.

Wir wollen mit van't Hoff folgenden Vorgang betrachten. Gegeben sei ein im Gleichgewichte befindliches gasförmiges oder eine verdünnte Lösung bildendes System, das ausserdem mit beliebigen festen Stoffen in Berührung sei. Die Reaktion, bezüglich deren Gleichgewicht eingetreten ist, verlaufe nach dem oben (S. 628) charakterisierten Schema

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots + n_1 A_1 + n_2 A_2 \ldots \rightleftarrows \nu_1' a_1' + \nu_2' a_2' + \ldots + n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots;$$

die Konzentrationen der Molekülgattungen A bezeichnen wir mit c (versehen mit den entsprechenden Indices). Gegeben ferner seien die sämtlichen Molekülgattungen im freien Zustande, und zwar diejenigen $a_1, a_2 \ldots a_1', a_2'$ im festen Zustande, wie sie ja auch am Gleichgewicht teilnehmen, diejenigen $A_1, A_2 \ldots A_1', A_2'$ aber in den Konzentrationen C (ebenfalls versehen mit den entsprechenden Indices wie A) entweder als Gas, wenn die Phase variabler Zusammensetzung des betrachteten Systems gasförmig ist, oder gelöst in dem betreffenden Lösungsmittel, wenn sie eine Lösung bildet. Wir denken uns nun je $\nu_1, \nu_2, \ldots$ und $n_1, n_2; \ldots$ Moleküle der auf der linken Seite der Gleichung befindlichen Substanzen in das Gemisch hineinbefördert und gleichzeitig je $\nu_1', \nu_2', \ldots$ und $n_1', n_2'; \ldots$ Moleküle der auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Substanzen dem Reaktionsgemische entzogen; und zwar wollen wir uns diesen Prozess so geleitet denken, dass das Reaktionsgemisch unverändert seine Zusammensetzung beibehält, dass wir also in jedem Augenblick die äquivalente Menge von Molekülen A hinein- wie von Molekülen A' herausbefördern, so dass im Reaktionsgemisch der Umsatz von links nach rechts sich fortwährend vollzieht, ohne dass seine Konzentrationsverhältnisse eine merkliche Aenderung erfahren.

Auf diesem Wege ist es offenbar möglich, die Reaktion isotherm und reversibel zu leiten; es fragt sich, ob wir die damit verbundenen Arbeitsleistungen zu berechnen vermögen.

Es wird einfacher sein, zunächst ein spezielles Beispiel zu betrachten, z. B. die Bildung des Wasserdampfs nach der Gleichung

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Die reagierenden Molekülgattungen mögen im Gleichgewicht die Konzentrationen c_1, c_2, c_1' besitzen, und gegeben seien sie im freien Zustande in den Konzentrationen C_1, C_2, C_1'.

Wir betrachten zuerst die Aufgabe, die Arbeit zu berechnen, die bei der Ueberführung eines Mols eines Gases aus einem Raum, in dem seine Konzentration C ist, in einen Raum, in dem sie c ist, gewonnen wird, und zwar nehmen wir der Einfachheit willen die beiden Räume so gross an, dass durch Entziehung oder Zuführung eines Mols die Konzentrationen nicht merklich geändert werden. Ist Druck und Volumen in beiden Räumen P, V bezw. p, v, so wird das Mol zunächst dem Raum I entzogen, wobei die Arbeit PV gewonnen wird; hierauf vom Volumen V auf das Volumen v ausgedehnt, welcher Vorgang nach S. 56 die äussere Arbeit $RTln\frac{v}{V}$ leistet, und schliesslich unter dem konstanten Druck p dem Raume II beigemengt, wozu es der Arbeit pv bedarf: somit wird die gesuchte Arbeitsgrösse

$$PV + RTln\frac{v}{V} - pv,$$

oder da

$$PV = pv,$$

einfach

$$RTln\frac{v}{V} = RTln\frac{C}{c},$$

weil ja $V : v = c : C$ ist.

Bei der Ueberführung von n Molen erhalten wir natürlich die Arbeit

$$nRTln\frac{C}{c}.$$

Nunmehr können wir sofort die Arbeit berechnen, die in maximo gewonnen werden kann, wenn Wasserstoff und Sauerstoff von den Konzentrationen C_1 und C_2 isotherm und reversibel übergeführt werden in Wasserdampf von der Konzentration C_1'. Wenn zwei Mole H_2 aus dem Raum, wo seine Konzentration C_1 beträgt, in den Raum, wo seine Konzentration c_1 beträgt und Gleichgewicht zwischen sämtlichen reagierenden Molekülgattungen herrscht, übergeführt werden, so gewinnen wir die Arbeit $2RTln\frac{C_1}{c_1}$, für ein Mol O_2 die Arbeit $RTln\frac{C_2}{c_2}$, und um gleichzeitig den sich bildenden Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, bedarf es der Arbeit $2RTln\frac{C_1'}{c_1'}$. Wir finden somit für die bei dem Prozess zu gewinnende Arbeit

$$A = 2RTln\frac{C_1}{c_1} + RTln\frac{C_2}{c_2} - 2RTln\frac{C_1'}{c_1'}$$

oder

$$A = RTln\frac{C_1^2 C_2}{C_1'^2} + RTln\frac{c_1'^2}{c_1^2 c_2}.$$

Diese maximale Arbeit muss nun aber unabhängig von der Natur des Reaktionsgemisches sein, das ja nur die Rolle eines Zwischenkörpers

spielt, der während der Reaktion keine sichtbare Veränderung erfährt. Dies ist aber nur möglich, wenn bei konstanter Temperatur der Ausdruck

$$RTln\frac{c_1'^2}{c_1^2 c_2} \text{ und somit auch } \frac{c_1'^2}{c_1^2 c_2}$$

konstant ist; dies ist aber nichts anderes als das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Die Behandlung des Falles, dass eine Reaktion nach dem obigen ganz allgemeinen Schema sich abspielt, bietet nunmehr nicht die geringste Schwierigkeit. Wir haben wie im obigen speziellen Falle die Arbeit zu berechnen, die bei der Hineinbeförderung der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Molekülgattungen in das Reaktionsgemisch und bei der Herausbeförderung der auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Molekülgattungen aus dem Reaktionsgemisch gewonnen wird, wenn wir, wie vorher beschrieben, den Prozess isotherm und reversibel leiten. Die Arbeit bei der Hinein- wie Herausbeförderung der Molekülgattungen a und a', die sämtlich in festem Zustande zugegen sind, ist natürlich gleich Null; die bei der Hineinbeförderung der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Molekülgattungen gewonnene Arbeit beträgt

$$n_1 RTln\frac{C_1}{c_1} + n_2 RTln\frac{C_2}{c_2} \ldots;$$

bei der Herausbeförderung der auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Molekülgattungen beträgt die entsprechende Arbeit

$$-\left(n_1' RTln\frac{C_1'}{c_1'} + n_2' RTln\frac{C_2'}{c_2'} + \ldots\right).$$

Wir finden also in Summa

$$A = RTln\frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \ldots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \ldots} + RTln\frac{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots}.$$

Da A nicht von der Natur des Reaktionsgemisches abhängen kann, so muss

$$K = \frac{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots}$$

konstant sein, d. h. wir haben nunmehr das Gesetz der chemischen Massenwirkung in der allgemeinen Form.

Wählen wir die Konzentrationen $C_1, C_2 \ldots C_1', C_2' \ldots$ sämtlich gleich eins, so wird einfach

$$A = RTlnK;$$

die Konstante K erlaubt also sehr einfach die maximale Arbeit eines chemischen Prozesses zu berechnen.

Vorausgesetzt, dass der oben beschriebene Vorgang in allen Fällen realisierbar ist, beansprucht der obige Beweis strenge Gültigkeit, d. h. das Gesetz der chemischen Massenwirkung ist eine notwendige Folgerung aus der Thermodynamik. Wir werden die Realisierbarkeit nicht bezweifeln dürfen in den Fällen, wo sowohl

auf der linken als auf der rechten Seite mehrere Molekülgattungen sich befinden. Ist dies nicht der Fall, handelt es sich also um eine Dissoziation, so entsteht das Bedenken, dass die betreffende Molekülgattung sich dem Reaktionsgemische gar nicht rein entziehen lässt, sondern sich alsbald dissoziiert, dass also, wenn wir z. B. einem Gemische von Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid und freiem Chlor die erstgenannte Molekülgattung entziehen wollten, sie sich unmittelbar dissoziierte. Ueber dies Bedenken hilft uns aber die Bemerkung hinweg, dass wir die betreffende Molekülgattung nur schnell genug dem Reaktionsgemische zu entziehen und in einen Zustand zu bringen brauchen, in welchem die Dissoziation nicht mehr stattfindet, z. B. in einen Zustand starker Kondensation oder in ein nicht dissoziierendes Lösungsmittel, wodurch der beschriebene Vorgang in einer für das Endresultat gänzlich belanglosen Weise modifiziert wird. Gibt man nur die Möglichkeit zu, dass man schnell genug zu operieren vermag, so ist der beschriebene Vorgang in allen Fällen realisierbar, und wir finden das Gesetz der Massenwirkung als ein strenges Postulat der Thermodynamik.

Die maximale Arbeit A ist nun aber nicht nur unabhängig von den Konzentrationsverhältnissen, sondern auch von der ganzen Natur des Reaktionsgemisches, z. B. auch von der Natur des Lösungsmittels, in welchem sich das Gleichgewicht für die betrachtete Reaktion hergestellt hat. Durch einfache Ueberlegungen findet man so leicht, dass, wenn man die Gleichgewichtskonstante K für eine einzige Phase und die Teilungskoeffizienten der reagierenden Molekülgattungen gegenüber einer beliebigen anderen Phase kennt, man auch den Gleichgewichtszustand in dieser Phase anzugeben vermag. Auch dies Resultat haben wir bereits S. 490 auf ganz anderen Wegen gewonnen.

Befindet sich unter den reagierenden Molekülgattungen das Lösungsmittel, so ergibt sich (S. 117), dass es zur Ueberführung von n Molekülen desselben der Arbeit

$$n \ln \frac{c}{c_0}$$

bedarf, worin c und c_0 die Konzentrationen des gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur für das mit den reagierenden Stoffen versetzte und für das reine Lösungsmittel bedeuten; c_0 ist bei gegebener Temperatur konstant, woraus folgt, dass das Lösungsmittel mit der aktiven Masse c eintritt, d. h. wir dürfen die aktive Masse des Lösungsmittels proportional der Konzentration des von ihm entsandten Dampfes setzen, wodurch der S. 457 mitgeteilte Satz bewiesen ist. Dies Resultat wäre durch kinetische Betrachtungen nicht zu erhalten gewesen und ist auch erst von mir auf diesem Wege gefunden worden. Die Thermodynamik vermag uns also hierin weiter zu führen, und es sei betont, dass bei der Behandlung konzentrierter Reaktionsgemische sie allein gegenwärtig die theoretische Führung zu übernehmen im stande ist; wären wir im Besitze von Regeln über die Dampfdrucke beliebig konzentrierter Gemische, so würden wir die Reaktionen solcher Systeme mit der gleichen Vollständigkeit behandeln können wie diejenigen verdünnter Lösungen.

Um schliesslich den Fall der elektrolytischen Dissoziation noch kurz vom Standpunkte der Thermodynamik zu betrachten, so folgt die Kap. IV vorigen Buches durchgeführte Anwendung des Massenwirkungsgesetzes mit Notwendigkeit aus dem rein experimentellen Ergebnis, dass es zur Kompression eines in n Ionen dissoziierten Elektrolyten der n-fachen Arbeit bedarf wie bei einem nicht dissoziierten Stoffe.

Ableitung der Reaktionsisochore. Die Gleichung der Reaktionsisochore ergibt sich nunmehr unmittelbar durch Anwendung der Fundamentalgleichung S. 25

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

auf den S. 632 betrachteten Vorgang; wir fanden die maximale Arbeit A

$$A = RT ln \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \ldots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \ldots} + RT ln K;$$

$$\frac{dA}{dT} = R ln \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \ldots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \ldots} + R ln K + RT \frac{d ln K}{dT},$$

und für die Abnahme der Gesamtenergie U haben wir die Wärmetönung q des chemischen Prozesses einzusetzen

$$U = q,$$

wobei wir unter q die Wärme verstehen, die entwickelt wird, wenn der Vorgang ohne Leistung äusserer Arbeit verläuft. Nunmehr folgt nach Einsetzung der Werte für A, U und $\frac{dA}{dT}$

$$q = - RT^2 \frac{d ln K}{dT};$$

dies ist aber die Gleichung der Reaktionsisochore. Es sei noch ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, dass, wie aus der Ableitung der Gleichung der Reaktionsisochore zweifellos sich ergibt, mit den Konzentrationen und nicht mit den Partialdrucken der einzelnen Molekülgattungen zu rechnen ist. Bei Anwendung der Gleichung der Reaktionsisotherme war es gleichgültig, ob wir mit der einen oder der anderen Grösse rechneten (S. 432); bei Anwendung der Reaktionsisochore ist dies aber nicht der Fall, weil wohl die Konzentration eines Stoffes bei konstant erhaltenem Volum konstant bleibt, nicht aber der Druck.

Im folgenden wollen wir eine Anzahl Anwendungen der integrierten Form (S. 629) obiger Gleichung

$$ln K_2 - ln K_1 = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

machen; drücken wir die Wärmetönung q, wie immer, im kalorischen Maasse aus, so beträgt R 1,991. Rechnen wir mit gewöhnlichen Logarithmen anstatt mit natürlichen, so wird schliesslich

$$q = - \frac{4{,}584 \ (\log K_2 - \log K_1) \ T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.}$$

Verdampfung. Für das Gleichgewicht zwischen einer einheitlichen Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampfe hatten wir die Beziehung

$$K = c = \frac{p}{RT},$$

d. h. jeder Temperatur entspricht eine bestimmte Konzentration des gesättigten Dampfes; bezeichnen wir die zwei (wenig verschiedenen)

Temperaturen T_1 und T_2 entsprechenden Werte des Dampfdrucks mit p_1 und p_2, so erhalten wir aus obigen Gleichungen

$$ln \frac{p_2}{T_2} - ln \frac{p_1}{T_1} = - \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Aus den Zahlen, welche Regnault für Wasser fand,

$T_1 = 273^0$ $\quad p_1 = 4{,}54$ mm
$T_2 = 273 + 11{,}54^0$ $\quad p_2 = 10{,}02$ mm ergibt sich $q = - 10050$,

während die molekulare Verdampfungswärme λ bei $5{,}77^0$ zu 10854 gefunden wurde; subtrahieren wir die äussere Arbeit $2T = 558$, so folgt

$$q = - 10296$$

in genügender Uebereinstimmung mit obigem Werte.

Wir haben früher (S. 63) gefunden

$$\lambda = RT^2 \frac{d ln p}{dT}.$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit derjenigen, zu welcher die Anwendung der Reaktionsisochoren hinführt, nämlich

$$- q = RT^2 \frac{d ln \frac{p}{T}}{dT},$$

so ergibt sich im Einklange mit obigem

$$\lambda + q = RT^2 \frac{d ln T}{dT} = RT.$$

Dissoziation fester Stoffe. Die Sublimationswärme eines festen Stoffes ist aus seiner Dampfspannung bei zwei Temperaturen in genau der gleichen Weise zu berechnen wie die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit; wir wollen uns demgemäss hier nur noch mit dem Falle beschäftigen, dass die Sublimation mit gleichzeitiger Dissoziation vor sich geht. Wenn der feste Stoff sich in n_1 Moleküle des Stoffes A_1, n_2 Moleküle des Stoffes A_2 ... spaltet, und wenn die Partialdrucke der einzelnen Molekülgattungen p_1, p_2 ... betragen, so ist (S. 467)

$$K = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots = \frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \ldots}{T^{n_1 + n_2 + \ldots}}.$$

Wenn in dem mit dem festen Körper in Berührung befindlichen Dampfraume die Zersetzungsprodukte in dem Mengenverhältnisse zugegen sind, in welchem sie bei der Reaktion entstehen, so wird

$$p_1 = P \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots}, \quad p_2 = P \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \ldots},$$

indem wir mit P den Gesamtdruck (Dissoziationsspannung) der Gase bezeichnen. Beträgt derselbe für die beiden Temperaturen T_1 und T_2 bezw. P_1 und P_2, so berechnet sich leicht

$$ln K_1 - ln K_2 = (n_1 + n_2 + \ldots) \left(ln \frac{P_2}{T_2} - ln \frac{P_1}{T_1} \right) = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Bei der Dissoziation des Ammoniumhydrosulfids

$$NH_5S = NH_3 + H_2S$$

ist $n_1 = 1$ und $n_2 = 1$; somit wird

$$ln \frac{P_1}{T_1} - ln \frac{P_2}{T_2} = \frac{q}{2R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus den Zahlen

$T_1 = 273 + 9{,}5^0 \quad P_1 = 175$ mm
$T_2 = 273 + 25{,}1^0 \quad P_2 = 501$ mm folgt $q = -21450$ cal.

Die thermochemischen Messungen lieferten für die molekulare Sublimationswärme des Ammoniumhydrosulfids 22800; subtrahieren wir den Betrag der äusseren Arbeit $4T = 1160$, so folgt q beob. $= -21640$ cal.[1]).

Des historischen Interesses willen sei darauf hingewiesen, dass durch eine der obigen vollkommen analoge Rechnung Horstmann[2]) 1869 die Sublimationswärme des Salmiaks theoretisch ermittelte und so zum ersten Male den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Vorgänge anwandte, dessen eminente Fruchtbarkeit gerade auf diesem Gebiete durch die Forschungen Horstmanns und seiner Nachfolger in ein deutliches Licht gerückt worden ist.

Natürlich kann die gleiche Rechnung auch für die Dissoziation kristallwasserhaltiger Verbindungen durchgeführt und so die Bindungswärme des Kristallwassers aus der Aenderung der Dissoziationsspannung mit der Temperatur theoretisch berechnet werden, worauf bereits Horstmann aufmerksam machte und was mit Erfolg Frowein[3]) durchgeführt hat; die Kurve der Dissoziationstension des Calciumkarbonats[4]) ferner erlaubt die Berechnung der Bildungswärme dieses Stoffes aus Kohlensäure und Calciumoxyd u. s. w.

Auflösung fester Stoffe. Die Analogie zwischen den Vorgängen der Auflösung in einem beliebigen Lösungsmittel und der Verdampfung zeigt sich auch darin, dass man nach der gleichen Formel die Lösungswärme aus der Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur berechnen kann, mittels welcher wir soeben aus der Aenderung der Dichte des gesättigten Dampfes mit der Temperatur die Verdampfungswärme fanden. Da jedem Stoffe bei gegebener Temperatur einem bestimmten Lösungsmittel gegenüber eine bestimmte Löslichkeit zukommt, so haben wir einfach

$$K = c,$$

wenn c die Konzentration der bei der Temperatur T gesättigten Lösung bedeutet. Besitzt c bei T_1 und T_2 die Werte c_1 und c_2, so ergibt sich

---

[1]) van't Hoff, Études S. 139.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **2.** 137 (1869); ausführlicher **14.** 1242 (1881).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 5 (1887).
[4]) Le Chatelier l. c. S. 98.

für die bei der Auflösung absorbierte Wärme q, d. h. den negativen Wert der Lösungswärme (S. 589) eines Mols des gelösten Stoffes

$$ln\, c_1 - ln\, c_2 = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus der Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser berechnete van't Hoff[1])

$$c_1 = 2{,}88, \quad T_1 = 273^0$$
$$c_2 = 4{,}22, \quad T_2 = 273 + 8{,}5^0 \quad q = -\,6900,$$

während die direkte Messung Berthelots — 6700 ergab. Die Werte der Löslichkeit bedeuten Gewichtsprozente. Unter Mol des gelösten Stoffes versteht man natürlich diejenige Menge, welche bei gleichem Volum und gleicher Temperatur denselben (osmotischen) Druck ausübt wie ein Mol eines idealen Gases, und es setzt demgemäss die Anwendbarkeit obiger Formel die Kenntnis des Molekularzustandes in dem betreffenden Lösungsmittel voraus. In dem betrachteten speziellen Falle besitzt Bernsteinsäure, die nur sehr wenig elektrolytisch dissoziiert ist, normale Molekulargrösse. Umgekehrt kann man natürlich auch aus dem Vergleich der beobachteten mit der berechneten Lösungswärme einen Schluss auf die Molekulargrösse der Substanz in dem betreffenden Lösungsmittel ziehen. Die Korrektion wegen Leistung äusserer Arbeit, wie sie an der Verdampfungswärme λ (s. o.) anzubringen war, kommt bei der Lösungswärme in Wegfall, weil mit der Auflösung fester Stoffe keine in Betracht kommende äussere Arbeit verbunden ist. (Vgl. auch S. 147, wo jedoch Q die Auflösungswärme unter dem osmotischen Drucke der gesättigten Lösung bedeutete, die sich von q um die äussere Arbeit, nämlich $2T$ unterscheidet.)

Dissoziation fester Stoffe bei der Auflösung. Dieser Fall ist natürlich genau in der gleichen Weise zu behandeln wie derjenige der Dissoziation fester Stoffe bei der Verdampfung (S. 635). Als Beispiel betrachten wir die Auflösung von Silberchlorid

$$AgCl = \overset{+}{Ag} + \overset{-}{Cl}.$$

Ist die Löslichkeit dieses Stoffes bei T_1 und T_2 bezw. c_1 und c_2, so ergibt sich

$$ln\, c_1 - ln\, c_2 = \frac{q}{2R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

F. Kohlrausch und F. Rose[2]) haben die Leitfähigkeit von an Chlorsilber gesättigten wässerigen Lösungen bei einer Reihe Temperaturen bestimmt und geben für die daraus berechnete Löslichkeit die Formel

---

[1]) Lois de l'équilibre etc. S. 37 (1885).

[2]) Wied. Ann. **50.** 136 (1893); vgl. auch F. Kohlrausch, Zeitschr. physik. Chem. **44.** 197 (1903).

$$c_t = c_{18}\,[1 + 0{,}049\,(t - 18) + 0{,}00089\,(t - 18)^2],$$

die oberhalb 18° ihre Beobachtungen gut wiedergibt. Wir verwenden hier daher passender die nicht integrierte Formel:

$$q = -\,2RT^2\,\frac{d\ln c}{dT};$$

darin ist

$$\frac{d\ln c}{dT} = \frac{0{,}049 + 2\,.\,0{,}00089\,(t - 18)}{1 + 0{,}049\,(t - 18) + 0{,}00089\,(t - 18)^2};$$

berechnen wir diesen Ausdruck für 22°, so folgt $q = -\,16000$, während wir S. 597 $-\,15800$ fanden. Die Uebereinstimmung ist vorzüglich. — c_{18} beträgt $1{,}05 \times 10^{-5}$ $\frac{\text{g-Aequivalente}}{\text{Liter}}$.

Auflösung von Gasen. Für die Gase ist

$$K = \frac{c'}{c},$$

wenn c die Konzentration im Gaszustande, c' diejenige in der Lösung bezeichnet (Gesetz von Henry); bezeichnen wir mit α den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten, so wird (S. 477)

$$K = \alpha\,\frac{T}{273}$$

und somit

$$q = RT^2\,\frac{d\ln K}{dT} = \frac{RT^2}{\alpha}\,.\,\frac{d\alpha}{dT} + RT.$$

Die Lösungswärme Q beträgt

$$Q = RT - q,$$

und es wird mit Kirchhoff (1858)

$$Q = -\,\frac{RT^2}{\alpha}\,.\,\frac{d\alpha}{dT}.$$

Für Kohlensäure fanden Naccari und Pagliani[1])

$$\alpha = 1{,}5062 - 0{,}03651\,t + 0{,}000292\,t^2,$$

woraus sich für $t = 20$, d. h. $T = 273 + 20$, $Q = 4820$ berechnet, während Thomsen (S. 588) 5880 durch direkte Messung fand. Vermutlich sind die Messungen des Absorptionskoeffizienten für diese Berechnung nicht genau genug; die älteren Messungen Bunsens sind z. B. für diesen Zweck gänzlich unbrauchbar.

Dissoziation gasförmiger Stoffe. Wenn eine Molekülgattung A, sei es als Gas oder in verdünnter Lösung, nach der allgemeinen Reaktionsgleichung der Dissoziation zerfällt,

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots,$$

[1]) N. Cim. [3] 7. 71 (1880).

so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$Kc = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots,$$

worin c, c_1, c_2 ... die Konzentrationen von A, A_1, A_2 ... bezeichnen; sind die Dissoziationsprodukte in äquivalentem Verhältnis zugegen und bedeutet x den Dissoziationskoeffizienten, so wird, wenn ein g-Mol. das Volumen v erfüllt,

$$c = \frac{1-x}{v}, \; c_1 = \frac{n_1 x}{v}, \; c_2 = \frac{n_2 x}{v} \ldots,$$

und somit

$$K = \frac{n_1^{n_1} n_2^{n_2} \ldots x^{n_1+n_2+\cdots}}{(1-x)\, v^{n_1+n_2+\cdots-1}}.$$

Wenn das betrachtete Mol bei den Temperaturen T_1 und T_2 die Volumina v_1 und v_2 erfüllt und zum Bruchteile x_1 und x_2 dissoziiert ist, so liefert die Gleichung der Reaktionsisochore zur Berechnung der Dissoziationswärme die Beziehung:

$$ln \frac{x_2^{n_1+n_2+\cdots}}{(1-x_2) v_2^{n_1+n_2+\cdots-1}} - ln \frac{x_1^{n_1+n_2+\cdots}}{(1-x_1) v_1^{n_1+n_2+\cdots-1}} = -\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Wenden wir diese Gleichung auf die Dissoziation des Stickstoffdioxyds an

$$N_2O_4 = 2NO_2,$$

so ist $n_1 = 2$, $n_2 \ldots = 0$, und wir erhalten

$$ln \frac{x_2^2}{(1-x_2) v_2} - ln \frac{x_1^2}{(1-x_1) v_1} = -\frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Die Dampfdichte bei T_1 und T_2 unter Atmosphärendruck betrage Δ_1 und Δ_2; dann wird (S. 437)

$$x_1 = \frac{3{,}179 - \Delta_1}{\Delta_1} \text{ und } x_2 = \frac{3{,}179 - \Delta_2}{x_2},$$

worin 3,179 der Dampfdichte ohne Dissoziation entspricht, wie sie sich aus der Molekulargrösse $N_2O_4 = 92$ berechnet. Das von einem g-Mol. N_2O_4 eingenommene Volum beträgt nun aber in beiden Fällen

$$v_1 = 0{,}0821\, T_1 \frac{3{,}179}{\Delta_1} \text{ und } v_2 = 0{,}0821\, T_2 \frac{3{,}179}{\Delta_2},$$

weil das g-Mol. eines idealen Gases unter Atmosphärendruck bei T das Volum 0,0821 T Liter erfüllt (S. 43) und das Volum eines g-Mol. N_2O_4 infolge teilweisen Zerfalls im Verhältnis $\frac{3{,}179}{\Delta}$ vergrössert wird. Indem wir ferner beachten, dass

$$1 + x = \frac{3{,}179}{\Delta}$$

ist, wird schliesslich

$$ln \frac{x_2^2}{T_2 (1-x_2^2)} - ln \frac{x_1^2}{T_1 (1-x_1^2)} = -\frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus den Zahlen

$T_1 = 273 + 26{,}7^\circ$, $\Delta_1 = 2{,}65$, $x_1 = 0{,}1996$
$T_2 = 273 + 111{,}3^\circ$, $\Delta_2 = 1{,}65$, $x_2 = 0{,}9267$ folgt $q = -12900$.

Die Dissoziation von 92 g N_2O_4 verbraucht also die sehr erhebliche Wärmemenge von 12900 cal., wenn sie ohne Leistung äusserer Arbeit, also etwa in der Weise vor sich geht, dass ein mit Stickstoffdioxyd gefüllter Ballon mit einem zweiten leergepumpten in Verbindung gesetzt wird; während des Druckausgleiches müsste mit der Zunahme des von der eingeschlossenen Gasmasse eingenommenen Volums ein aus der Gleichung der Dissoziationsisotherme zu berechnender Bruchteil sich in die Einzelmoleküle spalten. Ein derartiger Versuch, welcher zu einer direkten Messung von q führen würde, ist bisher noch nicht angestellt worden; aus der von Berthelot und Ogier (S. 349) unter Atmosphärendruck zwischen 27 und 150° gemessenen mittleren spezifischen Wärme des Stickstoffdioxyds berechnet van't Hoff[1]) die Dissoziationswärme in der Weise, dass er von der zu einer derartigen Temperaturerhöhung erforderlichen Wärmemenge die zur blossen Erwärmung des Gases und zur Leistung äusserer Arbeit verbrauchte Energiemenge subtrahiert und so zu der auf die Dissoziation aufgewendeten gelangt; es ergibt sich in guter Uebereinstimmung mit dem berechneten Werte

$$q = -12500^2).$$

Dass sämtliche Dichtebestimmungen des Stickstoffdioxyds mit obiger Formel im Einklang sind, und dass überdies der von Berthelot und Ogier beobachtete Verlauf der spezifischen Wärme dieses Gases sich vollständig theoretisch hätte vorherberechnen lassen, wurde neuerdings eingehender von Swart[3]) gezeigt.

Für die Dissoziationswärme einer Anzahl anderer Gase berechnet sich aus der Aenderung des Dissoziationsgrades mit der Temperatur

Joddampf	28500,
Essigsäuredampf	20000,
Chlorwasserstoffmethyläther[4]) . . .	8600.

Die Wärmemengen, die bei der Dissoziation der Gase gebunden werden, scheinen hiernach im allgemeinen recht beträchtlich zu sein; ihre Aenderung mit der Temperatur ergibt sich aus der Differenz der spezifischen Wärme (bezogen auf konstantes Volumen) der Dissoziationsprodukte gegen die des nicht dissoziierten Moleküls. Wegen der Grösse der Dissoziationswärme ist diese Aenderung, die jedenfalls nur nach wenigen Kalorien zählen und wohl selten 10 übersteigen dürfte, zu vernachlässigen, besonders wenn es sich nicht um ein gar zu grosses Temperaturintervall handelt. Wir dürfen also q in der Gleichung der

[1]) Études S. 133; Chem. Dynamik. S. 140.
[2]) Vgl. auch Boltzmann, Wied. Ann. 22. 68 (1884).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. 7. 120 (1891); vgl. auch Schreber, ibid. 24. 651 (1897).
[4]) Vgl. S. 439.

Reaktionsisochore als von der Temperatur unabhängig ansehen, und daher die integrierte Form

$$ln\,K = \frac{q}{RT} + \text{konst.}$$

benutzen. Führen wir (vgl. auch S. 437)

$$K = \frac{4x^2}{(1-x)v} = \frac{4x^2P}{(1-x^2)RT}$$

(P = Gesamtdruck des Gases) in obige Gleichung ein, so resultiert

$$ln\,\frac{(1-x^2)T}{x^2P} = -\frac{q}{RT} + \text{konst.},$$

oder nach Einführung der theoretischen Dampfdichte δ und der beobachteten Δ:

$$ln\,\frac{(2\Delta-\delta)T}{(\delta-\Delta)^2P} = -\frac{q}{RT} + \text{konst.}$$

als allgemeine Zustandsgleichungen von im binären Dissoziationszustande befindlichen Gasen; zur Bestimmung von q und der Integrationskonstanten gebraucht man zwei bei verschiedenen Temperaturen ausgeführte Bestimmungen der Dampfdichte, worauf dann die beiden obigen Formeln die Berechnung des Dissoziationsgrades und der Dampfdichte bei beliebigen Temperatur- und Druckverhältnissen liefern.

Bei Ausführung derartiger Rechnungen ist zu beachten, dass die Konstanten der beiden Gleichungen verschiedene Werte besitzen, wie aus der Ableitung ersichtlich; die erstere Fassung ist wohl bequemer zu handhaben, besonders wenn man sich für $ln\,\frac{1-x^2}{x^2}$ ein- für allemal eine Tabelle berechnet hat. Dass man sämtliche Beobachtungen über die Dampfdichten von Ameisensäure, Essigsäure und Phosphorpentachlorid durch obige Gleichungen befriedigend darstellen kann, wurde bereits 1879 von Gibbs[1]) gezeigt.

Dissoziation gelöster Stoffe. Auf diesen Fall sind die im vorigen Abschnitt abgeleiteten Formeln ohne weiteres zu übertragen; es bedeuten v_1 und v_2 dann die Volumina der Lösungen bei T_1 und T_2, die ein g-Mol. enthalten, und x_1 und x_2 die Dissoziationsgrade unter diesen Bedingungen. Speziell wird für einen binären Elektrolyten

$$ln\,\frac{K_2}{K_1} = ln\,\frac{x_2^2(1-x_1)v_1}{x_1^2(1-x_2)v_2} = -\frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right);$$

wegen der geringfügigen Wärmeausdehnung der wässerigen Lösungen kann man unbedenklich $v_1 = v_2$ setzen, wenn man die gleiche Lösung bei zwei Temperaturen untersucht.

Zur Berechnung der Dissoziationswärme der gewöhnlichen Dissoziation in Lösungen (S. 452) liegen bisher nur wenige Zahlen-

[1]) Sill. Journ. 18. 277 (1879); vgl. auch S. 480.

angaben vor[1]). — Da die Messung des elektrischen Leitungsvermögens zu einer genauen Bestimmung des elektrolytischen Dissoziationsgrades führt, so liefert die sehr einfach und genau auszuführende Messung des Temperaturkoeffizienten des Leitungsvermögens die Daten zur Berechnung der Dissoziationswärme. Auf diesem Wege fand Arrhenius[2]) die in nachstehender Tabelle verzeichneten Dissoziationswärmen der nebenstehenden Elektrolyte; die Zahlen beziehen sich auf 21,5°.

Elektrolyt	q
Essigsäure	— 28
Propionsäure	183
Buttersäure	427
Phosphorsäure	2103
Flussäure	3200

Bei höherer Temperatur vergrössert sich q, d. h. die spezifische Wärme der elektrisch neutralen Moleküle ist grösser als die der freien Ionen; so wird diejenige der Essigsäure bei höherer Temperatur positiv. — Also auch auf diesem Wege finden wir das Resultat, dass die Dissoziation in Ionen häufig mit Wärmeentwicklung verbunden ist. Der Wert für Flusssäure stimmt in beachtenswerter Weise mit dem S. 595 gefundenen (2570) überein, besonders wenn wir bedenken, dass letzterer nur geschätzt werden konnte. Eine strengere Rechnung zeigt sogar, dass die Uebereinstimmung der aus dem Leitvermögen berechneten Dissoziationswärme mit den thermochemischen Messungen Thomsens ganz vorzüglich ist, wie folgende, nach der genaueren S. 596 entwickelten Formel von Arrhenius ausgeführte Berechnung beweist, wobei die Dissoziationswärme x des Wassers 13210 gesetzt und die Grössen W, W_1 und W_2 aus den Bestimmungen der Leitfähigkeit ermittelt wurden.

Säure	beob.	ber.
HCl	13 700	13 740
HBr	13 760	13 750
HNO_3	13 810	13 680
C_2H_5COOH	13 400	13 450
HF	16 120	16 270

[1]) Aus den Werten, die Hendrixson (S. 483) aus der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln abgeleitet hat, berechnet er für die Dissoziationswärme der Benzoesäure in Benzol 8710 cal., also einen relativ beträchtlichen Wert.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 96 (1889), **9.** 339 (1892); vgl. dazu auch Petersen, ibid. **11.** 174 (1893).

Die Zahlen geben die Wärmeentwicklung bei Neutralisation von Natron an, wobei Säure und Basis $\frac{1}{3,6}$-fach normal waren.

Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die Grösse der Neutralisationswärme zur Stärke der Säure in keiner direkten Beziehung steht. Buttersäure und Flusssäure sind beides schwache Säuren, und die erstere besitzt eine kleinere, die zweite eine viel grössere Neutralisationswärme als die drei starken Säuren HCl, HBr und HNO_3. Es rührt dies daher, dass die Dissoziationswärme der Säuren keine einfache Beziehung zu ihrer Stärke erkennen lässt. Man darf also keineswegs, wie man irrtümlich oft gewollt hat, die Affinität zwischen einer Säure und Basis nach der Wärmeentwicklung bemessen, mit welcher sie sich neutralisieren (s. w. u.).

Wenn ein Elektrolyt beim Zerfall in die Ionen Wärme entwickelt, so muss seine Dissoziation mit zunehmender Temperatur abnehmen. Erwärmt man also die Lösung eines solchen Elektrolyten, so vermindert sich die Zahl der leitenden Moleküle, was auf seine Leitfähigkeit natürlich verkleinernd einwirkt. Anderseits aber wächst infolge der verminderten Ionenreibung die Leitfähigkeit erheblich an und da letzterer Einfluss überwiegt, so beobachtet man fast stets eine Zunahme der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen mit wachsender Temperatur. Erst Arrhenius entdeckte, geleitet von solchen Erwägungen, Elektrolyte, bei denen umgekehrt die verkleinernde Wirkung des Rückgangs der Dissoziation überwiegt, indem er fand, dass Phosphorsäure und unterphosphorige Säure bei 54° bezw. 75° ein Maximum der Leitfähigkeit und oberhalb dieser Temperaturen sogar negative Temperaturkoeffizienten besitzen; niemand hätte die Existenz derartiger Elektrolyte vorher vermutet.

Elektrolytische Dissoziation des Lösungsmittels. Für die Dissoziation des Wassers fanden wir S. 503

$$K = c_0^2$$

und somit folgt für die Dissoziationswärme

$$q = - RT^2 \frac{2}{c_0} \frac{dc_0}{dT}.$$

In dieser Gleichung ist nach S. 504 q bekannt, sie gestattet also den Temperaturkoeffizienten der Dissoziation des Wassers zu berechnen. Da der Temperaturkoeffizient der Ionenreibung bekannt ist, so lässt sich demgemäss der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit reinen Wassers theoretisch angeben, und zwar berechnen ihn Kohlrausch und Heydweiller[1]) für 18° zu 5,81 %; er ergibt sich also ganz ungewöhnlich gross, weil sich hier die Zunahme der Ionenbeweglichkeit vereinigt mit einem sehr starken Anwachsen der Dissoziation mit der

[1]) Wied. Ann. 53. 209 (1894).

Temperatur. In der Tat konstatierten die genannten Forscher, dass mit wachsender Reinheit des Wassers der Temperaturkoeffizient rapide ansteigt, und zwar von 2,4 %, wie ihn gewöhnliches „reines Wasser" besitzt, bis zu 5,32 % nach möglichster Reinigung desselben. Wie man sieht, wird der theoretische Temperaturkoeffizient fast erreicht, jedoch nicht völlig, weil auch das möglichst gereinigte Wasser immer noch nicht völlig rein war. Indem aber die erwähnten Forscher aus der Differenz des gefundenen Temperaturkoeffizienten ihres reinsten Wassers vom theoretischen Werte die Grösse der noch relativ sehr geringen übrig bleibenden Verunreinigung durch leitende Bestandteile schätzten, konnten sie zu einer verhältnismässig recht genauen Bestimmung der Dissoziation des Wassers gelangen. Sie fanden so für die Temperaturen

$$\begin{array}{lccccc} t = & 0^0 & 10^0 & 18^0 & 34^0 & 50^0 \\ c_0 = & 0{,}35 & 0{,}56 & 0{,}80 & 1{,}47 & 2{,}48; \end{array}$$

c_0 ist in Molen dissoziierten Wassers pro 10 Millionen Liter ausgedrückt.

Allgemeiner Fall. Die Berechnung der Wärmetönung, welche mit der Verschiebung eines Gleichgewichtszustandes zwischen beliebig vielen gasförmigen oder gelösten Stoffen verbunden ist, wird bei Kenntnis dieses Gleichgewichtszustandes, wie er zwei einander nicht zu ferne liegenden Temperaturen entspricht, nach dem Vorhergehenden in keinem Falle mehr Schwierigkeiten bieten; wir wollen aus diesem Grunde nur noch einem derartigen Beispiele einige Worte widmen, als welches wir die bereits S. 442 vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes diskutierte Zersetzung der Kohlensäure

$$2CO_2 = O_2 + 2CO$$

wählen.

Wir fanden für diesen Fall

$$Kc_1^2 = c_2 c_3^2,$$

wenn die Konzentrationen der Molekülgattungen CO_2, O_2 und CO bezw. c_1, c_2 und c_3 betragen. Schliessen wir einen Ueberschuss der Zersetzungsprodukte aus und bezeichnen mit P den Gesamtdruck, mit x den Dissoziationskoeffizienten, wie er P und der Temperatur T entspricht, so wird

$$c_1 = \frac{P\frac{2-2x}{2+x}}{RT}, \quad c_2 = \frac{P\frac{x}{2+x}}{RT}, \quad c_3 = \frac{P\frac{2x}{2+x}}{RT}$$

und somit

$$K = \frac{P}{RT} \cdot \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}.$$

Beträgt bei zwei Temperaturen T_1 und T_2 der Dissoziationsgrad bei den Druckwerten P_1 und P_2 bezw. x_1 und x_2, so erhalten wir

$$ln\frac{P_2 x_2^3}{T_2(2+x_2)(1-x_2)^2} - ln\frac{P_1 x_1^3}{T_1(2+x_1)(1-x_1)} = -\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus der bei niederen Temperaturen direkt gemessenen (S. 591) und für höhere Temperaturen aus dem Unterschiede der spezifischen Wärmen berechenbaren Verbrennungswärme des Kohlenoxyds hat Le Chatelier die S. 443 verzeichneten Dissoziationswerte ermittelt, die mit den beobachteten in guter Uebereinstimmung sind. q bezieht sich auch in vorstehender Formel wie in allen anderen Fällen natürlich auf die Mitteltemperatur zwischen T_1 und T_2.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Dissoziationswärme $(= -q)$ ab und möglicherweise wird diese Grösse bei einer für den Versuch allerdings zu hoch liegenden Temperatur (zirka 5000°) Null, um hierauf negative Werte anzunehmen; einem positiven Werte von q entspricht aber eine Abnahme des Dissoziationskoeffizienten mit der Temperatur, und es ergibt sich so das unerwartete Resultat, dass bei sehr hohen Wärmegraden die Dissoziation der Kohlensäure wieder zurückgehen muss. Freilich ist dieses Resultat, welches mittels einer Extrapolation der bei niederen Temperaturen ermittelten spezifischen Wärmen der reagierenden Gase auf sehr hohe gewonnen ist, nicht über jeden Zweifel erhaben. Allein es liegt kein Grund vor, ein Zurückgehen auch der gasförmigen Dissoziation mit der Temperatur, welches bei der elektrolytischen sicher konstatiert wurde, für unmöglich zu erklären; vielmehr ist von Troost und Hautefeuille bei der Dissoziation des Chlorsiliziums und von Ditte bei der des Selenwasserstoffs ein Dissoziationsmaximum beobachtet worden, und wahrscheinlich bilden sich bei hohen Temperaturen manche uns zur Zeit noch unbekannte neue Molekülgattungen.

Hochofenprozess. Ein der Monographie von Le Chatelier entnommenes Beispiel mag uns schliesslich zeigen, wie die Gleichungen der Reaktionsisotherme und der Reaktionsisochore unmittelbare Anwendung auf die Praxis finden können. Die Gewinnung des Eisens im Hochofen geschieht nach der Gleichung

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2;$$

die Erfahrung lehrt, dass zwischen den reagierenden Stoffen sich ein Gleichgewicht herstellt und dass also aus dem Hochofen ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure entweicht. Dadurch, dass man Oefen von sehr grossen Dimensionen baute, hoffte man eine vollständigere Ausbeute zu erzielen, doch blieb diesem mit grossem Kostenaufwande ins Werk gesetzten Unternehmen der Erfolg aus.

Nun lehrt einerseits das Gesetz der Massenwirkung, dass bei konstanter Temperatur das Verhältnis der beiden Gase ein konstantes sein muss; da anderseits die Wärmetönung des Prozesses einen sehr geringen Betrag besitzt, so ist der Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute ebenfalls nur ein relativ geringfügiger. Da man ferner bei Oefen mittlerer Dimensionen bereits nahe an der Grenze sich befand, bis unter welche das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlensäure sich nicht herunterdrücken lässt, so war vorherzusehen, dass eine weitere Vergrösserung keinen erheblichen Gewinn mehr zu bringen vermochte.

Satz von der Vertretbarkeit der Phasen. Wenn zwei Phasen bezüglich einer bestimmten Reaktion bei einer gewissen Temperatur mit einer dritten im Gleichgewicht sind, so sind sie bei derselben Temperatur bezüglich jener Reaktion auch miteinander im Gleichgewicht.

Dieser an sich einleuchtende Satz ist eine unmittelbare Folge der S. 601 angestellten Betrachtungen; er folgt übrigens auch mit Notwendigkeit aus dem S. 20 aufgestellten Satze, dass es keine Vorrichtung gibt, die, auf konstanter Temperatur erhalten, fortwährend von sich aus äussere Arbeit zu liefern im stande ist. Wenn nämlich zwei Phasen A und B mit einer dritten C im Gleichgewichte sich befänden, aber nicht miteinander, so würde bei der kreisförmig angeordneten Kombination

$$\begin{matrix} & C & \\ A & & B \end{matrix}$$

zunächst eine Veränderung von A und B vor sich gehen, die das Gleichgewicht mit C störte; es würde also bei konstanter Temperatur die betreffende Reaktion zwischen A und B, B und C, C und A fortwährend sich abspielen, ohne dass je Gleichgewicht sich herstellen könnte.

Anwendungen dieses Satzes haben wir bereits wiederholt gemacht (S. 139. 145, 481, 609), die seine Fruchtbarkeit in ein helles Licht rücken. Betrachten wir als Reaktion z. B. die gegenseitige Entziehung von Wasser verschiedener Phasen, so lehrt obiger Satz, dass zwei flüssige oder feste Phasen, die mit Wasserdampf von gleichem Drucke im Gleichgewichte sind, es auch untereinander sein müssen. Behandeln wir eine Flüssigkeit mit einem festen Salze, so wird letzteres umsomehr Wasser aufnehmen, je kleiner die Dissoziationsspannung seines Kristallwassers ist (S. 465); diese Bemerkung liefert uns die Theorie der Trockenmittel. Haben wir das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und wasserhaltigem Aether einmal untersucht, so ergibt umgekehrt die Bestimmung der Wassermenge, die einem kristallwasserhaltigen Salze von Aether entzogen wird, die Dissoziationsspannung des Salzes, wie von Linebarger (Zeitschr. physik. Chem. 13. 500, 1894) gezeigt worden ist. — Auch die Identität der Gesetze der relativen Löslichkeitserniedrigung (S. 152) mit denen der relativen Dampfspannungserniedrigung ist eine unmittelbare Folge obigen Prinzips. — Nach S. 466 ist über festem Salmiak das Produkt des Partialdrucks von Chlorwasserstoff und Ammoniak konstant; nach obigem Satze muss für eine gesättigte Lösung von Salmiak dies Produkt den gleichen Wert besitzen. Infolge des Umstandes, dass infolge Hydrolyse der gesättigten Lösung freies Ammoniak in merklicher Menge vorhanden ist, nicht dissoziierte Salzsäure aber nur sehr viel weniger, ist der Partialdruck des Ammoniaks grösser, als derjenige der Salzsäure, und so folgt denn, dass beim Eindampfen das Destillat alkalisch, der Rückstand sauer reagiert.

Einfluss der Ausdehnung einer Phase. Wir haben S. 460 den allgemeinen Satz kennen gelernt und schon häufig angewandt, dass das Gleichgewicht in heterogenen Systemen von der Ausdehnung einer Phase unabhängig, dass also z. B. Flüssigkeiten eine von ihrer Menge unabhängige Dampfspannung, feste Körper eine von ihrer Menge unabhängige Löslichkeit besitzen. Eine einfache thermodynamische Betrachtung lehrt aber, dass dieser Satz nur so lange exakt gilt, als die Ausdehnung der Phase nicht unter gewisse Grenzen sinkt.

Lassen wir nämlich in einem beliebigen heterogenen System etwa die Gewichtseinheit einer Phase durch Druckänderung verschwinden, so wird dabei vom System eine gewisse Arbeit A_0 geleistet werden können. Denken wir uns aber diese Gewichtsmenge zuerst in n gleiche, räumlich gesonderte Teile zerlegt, wozu es der Zufuhr der Arbeit A_n bedürfen möge, und hierauf erst zum Verschwinden gebracht, so muss offenbar die Beziehung

$$A = A' - A_n$$

bestehen, worin A' die Arbeit bedeutet, die beim Verschwinden der Gewichtseinheit der in n Teile zerlegten Phase geleistet wird.

Solange die Zerteilung nicht sehr weit getrieben wird, bleibt A' verschwindend klein und damit behält auch der eingangs erwähnte Satz seine Gültigkeit; sobald aber die Zerteilungsarbeit merkliche Beträge annimmt, wird A' von A verschieden werden und damit auch die aktive Masse der Phase sich ändern; für den veränderten Gleichgewichtszustand gilt einfach

$$A = RT\,ln\,K = RT\,ln\,K' - A_n,$$

wenn K' die neue Gleichgewichtskonstante bedeutet; letztere wird berechenbar, wenn A_n bekannt ist.

Dies ist bei Flüssigkeiten sehr einfach aus der Oberflächenspannung (S. 60) möglich; die vorstehende Gleichung geht dann in die von Lord Kelvin 1870 gegebene Formel für die Zunahme der Dampfspannung sehr kleiner Tröpfchen über.

Bei festen Körpern ist die Zerteilungsarbeit nicht bekannt; die Erscheinung aber, dass die Löslichkeit sehr feiner Pulver grösser ist als diejenige grösserer Kristalle, wurde von G. A. Hulett[1]) experimentell nachgewiesen; z. B. zeigte Baryumsulfat, das bis zu Teilchen von ein zehntausendstel Millimeter Durchmesser zerrieben wurde, fast die doppelte Löslichkeit als der Sättigung mit grösseren Kristallen entspricht. Es ist diese Erscheinung besonders für die Theorie der spontanen Kristallisation (S. 245) von höchster Wichtigkeit.

Einfluss der Temperatur und des Druckes auf den chemischen Gleichgewichtszustand. — 1. Wir haben bisher unsere thermochemische Fundamentalformel

$$\frac{d\,ln\,K}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

vorwiegend dazu benutzt, um aus der Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtszustandes die Wärmetönung zu berechnen, welche mit der Reaktion verbunden ist, bezüglich deren wir den Gleichgewichtszustand untersuchten. Umgekehrt können wir aber natürlich auch aus der Wärmetönung auf den Einfluss der Temperatur schliessen und gelangen so zu dem Satze:

Erwärmen wir ein chemisches System bei konstant

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 37. 385 (1901).

erhaltenem Volumen, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichts nach derjenigen Seite hin statt, nach welcher die Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft.

Denn wenn $q > 0$, so nimmt K mit der Temperatur ab, d. h. das Gleichgewicht verschiebt sich mit wachsender Temperatur im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links, also in dem Sinne, in welchem die betrachtete Reaktion unter Wärmebildung verläuft.

Die obige Formel beweist den Satz zunächst natürlich nur für solche Systeme, für die sie exakt gilt, nämlich für das Gleichgewicht in Gasen und verdünnten Lösungen. Dass er auch für kondensierte Systeme zutreffend ist, haben wir bereits S. 619 gesehen. Er besitzt aber offenbar allgemeine Gültigkeit; es werden eben stets durch Temperatursteigerung diejenigen chemischen Kräfte, die eine Wärmeentwicklung bedingen, geschwächt, diejenigen, die eine Wärmeabsorption bedingen, dagegen gestärkt, und dieser Umstand ist es, der die allgemeine Gültigkeit obigen Satzes notwendig macht.

Dieser Satz, welcher von van't Hoff als „Principe de l'équilibre mobile" bezeichnet wurde, erleichtert die Orientierung häufig ungemein; er lässt sofort erkennen, dass z. B. der Druck eines Gases, die Dampfspannung, der Dissoziationsgrad etc. mit der Temperatur zunehmen muss, weil mit der Ausdehnung eines Gases, der Verdampfung, dem Zerfall komplexer Moleküle in einfachere etc. eine Wärmeabsorption verbunden ist. Der Umsatz von Essigsäure und Alkohol zu Wasser und Ester ist von keiner merklichen Wärmeentwicklung (S. 593) begleitet; demgemäss ist der Gleichgewichtszustand zwischen diesen Stoffen von der Temperatur unabhängig (S. 446). Substanzen, die sich unter Wärmeabsorption bilden, wie Ozon, Acetylen, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w., und bei gewöhnlichen Temperaturen in merklichen Konzentrationen unstabil sind, müssen bei hohen Temperaturen stabiler werden.

2. Mit obigem Satze ist vollkommen in Parallele zu stellen ein zweiter, welcher über den Einfluss des Druckes auf einen chemischen Gleichgewichtszustand Aufschluss gibt:

Komprimieren wir ein chemisches System bei konstant erhaltener Temperatur, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichts nach derjenigen Seite hin statt, nach welcher die Reaktion mit einer Volumverminderung verknüpft ist.

Für gasförmige Systeme lässt sich dieser Satz leicht aus dem Gesetz der Massenwirkung ableiten (vergl. S. 434); doch gilt er allgemein. Die Löslichkeit eines Salzes in Wasser wird z. B. durch Druck zunehmen, wenn sie mit einer Kontraktion von Lösung + Salz verbunden ist, und umgekehrt abnehmen, wenn das Ausfallen von Salz eine Volumverminderung des Systems hervorbringt[1]) u. s. w. Es werden eben durch Kompression diejenigen chemischen Kräfte ge-

[1]) F. Braun, Wied. Ann. **30.** 250 (1887); Zeitschr. physik. Chem. **1.** 259 (1887).

stärkt, die eine Volumverminderung, und diejenigen Kräfte geschwächt, die eine Volumvermehrung bedingen.

Der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht in einer verdünnten Lösung ergibt sich folgendermassen (Planck, Wied. Ann. 32, 494, 1887). Betrachten wir ein reaktionsfähiges Gemisch, so wird, wenn sich dv Mole umsetzen, nach S. 632 die Arbeit $dv\,RT\ln K$ geleistet; befindet sich anderseits das Reaktionsgemisch unter dem Drucke p, so wird bei einer Volumänderung dv die Arbeit $p\,dv$ geleistet. Es wird also

$$dA = RT\ln K \,.\, dv + p\,dv;$$

diese Gleichung hat aber die Form

$$dA = \mathfrak{A}_1\, d\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{A}_2\, d\mathfrak{w}_2 \;[T \text{ konstant}]$$

und dafür gilt nach S. 28

$$\frac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial \mathfrak{w}_2} = \frac{\partial \mathfrak{A}_2}{\partial \mathfrak{w}_1}$$

und somit finden wir für unsern Fall

$$\frac{\partial RT\ln K}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial \nu}$$

oder umgeformt

$$RT\,\frac{\partial \ln K}{\partial p} = \frac{\partial v}{\partial \nu} = V_0;$$

darin bedeutet also V_0 die Volumzunahme, die man beim Fortschritt der Reaktion um ein Mol beobachtet.

Angewandt wurde die obenstehende Gleichung von Fanjung (Zeitschr. physik. Chem. 14, 673, 1894), welcher den Einfluss des Druckes auf den Dissoziationszustand schwacher organischer Säuren untersuchte. Zu diesem Zweck bestimmte er mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit die Dissoziationskonstante bei verschiedenen Drucken und fand z. B. für Essigsäure

$$p_1 = 1 \text{ Atm.} \qquad \overset{10}{\log} K_1 = 0{,}254 - 5$$
$$p_2 = 260 \;\; , \qquad \overset{10}{\log} K_2 = 0{,}305 - 5.$$

Da sich innerhalb sehr weiter Grenzen K und p einander proportional ändern, so wird

$$\frac{d\ln K}{dp} = 2{,}302\,\frac{\overset{10}{\log} K_2 - \overset{10}{\log} K_1}{p_2 - p_1}$$

und wir finden

$$V_0 = 0{,}0821\,(278 + 18)\,2{,}302\,\frac{0{,}305 - 0{,}254}{259} = 0{,}0108;$$

da wir p in Atmosphären, R (= 0,0821) in Literatmosphären gezählt haben, so erhalten wir V_0 in Litern ausgedrückt, d. h. wenn die Ionen der Essigsäure zu nicht dissoziierter Essigsäure zusammentreten, so haben wir eine Volumzunahme von 10,8 ccm zu erwarten, während wir S. 382 fanden, dass das Molekularvolumen gelöster Essigsäure von 40,5 auf 51,1 anwachsen, d. h. eine Volumzunahme von 10,6 ccm stattfinden muss, wenn sich aus den Ionen nicht dissoziierte Essigsäure bildet. Die Uebereinstimmung ist so gut, wie nur zu erwarten; eine ähnlich gute Uebereinstimmung fand Fanjung bei den andern untersuchten Säuren.

Da man bei der elektrolytischen Dissoziation nach S. 382 in allen bisher untersuchten Fällen eine Kontraktion beobachtete, so muss entsprechend, wie es auch bei der Essigsäure der Fall war, die Dissoziation infolge äusseren Drucks anwachsen.

3. Man kann mit Le Chatelier[1]) die beiden obigen Sätze in folgendem Prinzip vereinigen: Jede Aenderung eines der Faktoren des Gleichgewichts erzeugt eine Umwandlung im System nach derjenigen Richtung hin, durch welche der betreffende Faktor eine Aenderung im entgegengesetzten Sinne erfährt als dem der ursprünglichen Aenderung; ein Prinzip, das an das mechanische von Aktion und Reaktion erinnert.

Einfluss ungleichförmigen Druckes. Bisher war immer vorausgesetzt, dass der äussere (manometrisch gemessene) Druck in allen Teilen des chemischen Systems der gleiche ist. Von Le Chatelier[2]) ist der interessante Fall behandelt worden, dass man eine Flüssigkeit oder einen festen Körper mit einem nicht gasdicht schliessenden Stempel komprimiert, so dass die eine Phase des Systems einen ganz anderen Druck haben kann, als die damit in Berührung und im Gleichgewicht befindliche zweite Phase. Die thermodynamische Behandlung auch dieses Falles ist exakt durchzuführen.

Wenn dv Moleküle eines festen Körpers oder einer Flüssigkeit vom Dampfdruck π isotherm überdestillieren in eine Phase vom Dampfdruck π_0, so wird die Arbeit

$$RT ln \frac{\pi}{\pi_0} . dv$$

gewonnen; kontrahiert sich gleichzeitig das System, das sich unter dem Drucke p befindet, um dv, so wird die äussere Arbeit $p dv$ zugeführt; somit wird

$$dA = RT ln \frac{\pi}{\pi_0} dv - p dv,$$

und genau wie oben S. 649 ergibt sich

$$\frac{\partial RT ln \pi}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial v}$$

oder

$$\frac{RT}{\pi} \cdot \frac{\partial \pi}{\partial p} = - \frac{\partial v}{\partial v}.$$

Die prozentische Aenderung, welche die Dampfspannung durch äusseren Druck erfährt, beträgt also

$$- \frac{100}{RT} V_0,$$

wenn wir unter $\frac{\partial v}{\partial v} = V_0$ die Volumzunahme verstehen, die der feste oder flüssige Stoff durch Verdampfung eines Mols erfährt, die übrigens natürlich immer negativ ist. Für Eis ist z. B. $V_0 = - 19{,}65$ ccm; $RT = 22420$ ccm, wenn wir den Druck p in Atmosphären zählen. Somit wird $\frac{d\pi}{\pi}$ pro Atmosphäre Druckerhöhung 0,00088, d. h. der Dampfdruck des Eises vermehrt sich pro Drucksteigerung einer Atmosphäre um 0,088%. — Diese Vermehrung ist übrigens, wie die obigen Formeln lehren, gleich der Verminderung der Dampfspannung, welche durch einen osmotischen Druck gleicher Grösse im Innern einer Flüssigkeit erzeugt werden würde. —

---

[1]) Équilibres S. 210.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 9. 335 (1892); vgl. auch die eingehenderen Betrachtungen von E. Riecke, Gött. Nachr. 1894, Nr. 4.

Ganz entsprechend lässt sich nachweisen, dass die Löslichkeit eines festen Körpers wächst, wenn er in Berührung mit dem Lösungsmittel etwa durch eine siebartige Vorrichtung komprimiert wird; auch lehrt die Betrachtung des S. 144 Fig. 15 gezeichneten Diagramms sofort, dass der Schmelzpunkt gepressten Eises (und jedes anderen festen Körpers), das mit der nicht gepressten Schmelze in Berührung ist, durch äusseren Druck in leicht berechenbarer Weise sinken muss; denn der Schmelzpunkt ist ja auch unter diesen Versuchsbedingungen offenbar derjenige Punkt, wo flüssige und feste Phase gleichen Dampfdruck besitzen.

Bekannt ist der Versuch, dass durch einen Draht, der auf einen Eiszapfen drückt, letzterer durchschnitten werden kann. Auch das Zusammenbacken pulverförmiger feuchter Niederschläge durch starken Druck fällt in die Kategorie der hier betrachteten Erscheinungen.

Thermodynamisches Potential. Betrachten wir zwei in Berührung befindliche Phasen, so kann Arbeit geleistet werden, indem eine Phase auf Kosten der anderen wächst; nimmt das Volum um dv zu, so wird die Arbeit $p\,dv$ geleistet, wenn p den Druck in beiden Phasen bedeutet. Anderseits aber können Bestandteile der ersten Phase zur zweiten oder umgekehrt übertreten und dies wird für den Uebertritt von $d\nu$ Molekülen einer Komponente der ersten Phase die Arbeit $(\mu_1 - \mu_2)\,d\nu$ bedeuten, worin μ_1 und μ_2 den betreffenden beiden Phasen und den betreffenden Komponenten eigentümliche Proportionalitätsfaktoren sind. Somit finden wir

$$dA = p\,dv - \Sigma\,(\mu_1 - \mu_2)\,d\nu\ [T \text{ konstant}], \quad . \ . \ . \quad (1)$$

worin über alle Komponenten zu summieren ist. Das negative Vorzeichen von $d\nu$ rührt daher, dass wir unter ν je die Menge der betreffenden Komponenten in der ersten Phase verstehen und diese ja bei der betrachteten Reaktion in $\nu - d\nu$ übergeht.

$(\mu_1 - \mu_2)$ bezeichnet man nach Gibbs als thermodynamische Potentialdifferenz der betreffenden Komponenten; μ_1 und μ_2 sind dementsprechend die thermodynamischen Potentiale der Komponenten in beiden Phasen.

Im Gleichgewicht muss nach S. 30 für alle isothermen und mit den Bedingungen des Systems verträglichen Veränderungen

$$\delta A = 0 \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (2)$$

sein. Erhalten wir das System bei konstantem Volum, so wird

$$\delta A = \Sigma\,(\mu_1 - \mu_2)\,\delta\nu,$$

und da letztere Beziehung unabhängig von dem Betrage der (wenn nur unendlich kleinen) Variationen $\delta\nu$ gelten muss, so folgt

$$\mu'_1 = \mu'_2,\ \mu''_1 = \mu''_2 \text{ u. s. w.}, \quad . \ . \ . \ . \ . \quad (3)$$

d. h. es müssen die thermodynamischen Potentiale jeder beliebigen Komponente gleiche Werte besitzen, damit die beiden Phasen bei konstant erhaltenem Volum und konstant erhaltener Temperatur im Gleichgewichte sich befinden.

Beispiel. Aendert eine im Gaszustand oder in verdünnter Lösung befindliche Molekülgattung ihre Konzentration von c auf c_0, so wird dabei die Arbeit $RT\ln\frac{c}{c_0}$ geleistet; somit erhalten wir für

$$\mu d\nu = (RT\ln c - A)d\nu,$$

wenn wir

$$A = RT\ln c_0$$

setzen. Es wird also

$$\mu = RT\ln c - A$$

das thermodynamische Potential der betrachteten Molekülgattung.

Für zwei koexistierende Phasen muss also im Gleichgewicht für jede Molekülgattung

$$RT\ln c' - A' = RT\ln c'' - A''$$

oder

$$\frac{c'}{c''} = e^{\frac{A' - A''}{RT}}$$

sein. Da aber der rechtsstehende Ausdruck bei konstanter Temperatur für jede Molekülgattung konstant ist, so folgt, dass im Gleichgewicht für jede Molekülgattung ein konstantes Teilungsverhältnis bestehen muss, d. h. es ergibt sich der S. 478 erläuterte Verteilungssatz.

Im Gleichgewicht haben die verschiedenen Aggregatzustände einer Substanz nach obigem gleiches thermodynamisches Potential (keineswegs aber gleiche freie Energie). — Wegen weiterer Anwendungen des thermodynamischen Potentials vergl. die S. 598 erwähnte Literatur; betont sei noch, dass die Theorie des thermodynamischen Potentials natürlich im Grunde auf dasselbe wie die in diesem Buche mitgeteilte thermodynamische Behandlungsweise hinausläuft.

IV. Kapitel.

Thermochemie IV. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur.

Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Temperatursteigerung. Während wir in den beiden vorhergehenden Kapiteln den Einfluss der Temperatur auf das chemische Gleichgewicht zu formulieren gesucht haben, wenden wir uns nunmehr wiederum der chemischen Kinetik zu. In dem letzten Kapitel des vorigen Buches lernten wir die Gleichungen kennen, die den Verlauf von bei konstanter Temperatur sich abspielenden Reaktionen zu berechnen gestatten, und es muss daher der Einfluss der Temperatur in den Zahlenwerten der Geschwindigkeitskoeffizienten zum Ausdruck kommen. Es handelt sich somit um die Lösung des Problems, die Natur dieser Temperaturfunktionen zu ergründen.

Rein empirisch hat sich folgendes Resultat ergeben: alle messenden Versuche haben gelehrt, dass die Geschwindigkeit, mit welcher ein chemisches System seinem Gleichgewichtszustande zustrebt, mit wachsender Temperatur ausserordentlich ansteigt; es scheint dies eine allgemeine Erscheinung zu sein, deren Wichtigkeit für den Verlauf der chemischen Umsetzung und

deren Bedeutung für die Existenz der sogenannten „stürmischen Reaktionen“ (Verpuffungen, Explosionen) alsbald einleuchten wird.

Als ein Beispiel für jenen Satz seien einige für die Geschwindigkeit, mit welcher unter sonst gleichbleibenden Umständen Rohrzucker bei den daneben stehenden Temperaturen t invertiert wird (S. 536), erhaltene Zahlen angeführt:

t	Inversionskoeffizient
25°	9,67
40	73,4
45	189
50	268
55	491

Eine Temperaturerhöhung von nur etwa 30° genügt bereits, um die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Fünfzigfache zu vergrössern, und ähnlich rapide ist ihr Anwachsen in vielen anderen bisher untersuchten Fällen[1]).

Vom Standpunkte der Molekulartheorie kann man allerdings sich leicht davon Rechenschaft geben, dass in homogenen, gasförmigen oder flüssigen Systemen die Stoffe in umso schnellere Wechselwirkung treten, je höher die Temperatur steigt, weil mit der Temperatur die Lebhaftigkeit der Wärmebewegung und somit auch die Zahl der Zusammenstösse der reagierenden Substanzen zunimmt; allein wenn man bedenkt, dass die Geschwindigkeit der Molekularbewegung in Gasen und aller Wahrscheinlichkeit nach auch in Flüssigkeiten der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional, also bei Zimmertemperatur nur um etwa $^1/_6$ Prozent pro Grad ansteigt, und dass man die Zahl der Zusammenstösse proportional der Geschwindigkeit der Moleküle annehmen muss, so wird man unmöglich die wirklich beobachtete Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit, die häufig gegen 10 bis 12 Prozent pro Grad beträgt, ausschliesslich auf Rechnung der vermehrten Wärmebewegung setzen wollen; woraus sie nun aber zu erklären ist, darüber sind bisher nur Vermutungen geäussert worden[2]).

Betrachten wir bei gleicher Temperatur verschiedene Systeme, so finden wir die denkbar grössten Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeit; während z. B. bei der Neutralisation einer Basis durch eine Säure die Vereinigung der reagierenden Bestandteile so schnell vor sich geht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich bisher jeder Schätzung entzog, so wirken auf der anderen Seite Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur so ausserordentlich träge aufeinander ein, dass

[1]) In der Regel bringt eine Temperatursteigerung von 10° eine Verdopplung bis Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich; vgl. darüber die Zusammenstellung bei van't Hoff, Chem. Dynamik S. 225.

[2]) Vgl. Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 4. 232 (1889).

aus diesem Grunde eine Messung zur Unmöglichkeit wird. Erst Temperatursteigerung im letzteren und Temperaturerniedrigung im ersteren Falle ermöglicht es bisweilen, die Versuchsbedingungen in einer der Beobachtung günstigen Weise abzuändern.

Nichtumkehrbare Zersetzungen. Die hier obwaltenden Verhältnisse sind für die Frage nach der Bestimmung des chemischen Gleichgewichts von grösster Bedeutung. Ein solches lässt sich natürlich nur dann untersuchen, wenn der Verlauf der untersuchten Reaktion hinreichend schnell ist, um in absehbarer Zeit die Herstellung des Gleichgewichts eintreten zu lassen. Ist dies nicht der Fall, so muss man bei höherer Temperatur operieren, und wenn man die Messung bei zwei verschiedenen Temperaturen ausgeführt hat, so kann man nach den in den vorangehenden beiden Kapiteln dargelegten Prinzipien der Thermodynamik auch das Gleichgewicht bei niederen Temperaturen berechnen, bei denen es sich der direkten Beobachtung entzieht. Bisweilen aber versagt auch dieses Mittel, wenn nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend gross erst bei Temperaturen wird, bei denen sich das Gleichgewicht bereits so sehr nach der einen oder anderen Seite verschoben hat, dass aus diesem Grunde eine Messung sich verbietet. Möglicherweise liegt dieser Fall bei der direkten Bildung des Ammoniaks aus Wasserstoff und Stickstoff vor. Bei niederen Temperaturen reagieren nämlich weder Wasserstoff und Stickstoff aufeinander, noch zerfällt Ammoniak, wenigstens nicht in absehbaren Zeitintervallen; bei hohen Temperaturen, wie sie durch den elektrischen Funken erzeugt werden, zerfällt das Ammoniak so gut wie vollständig und die Bestimmung eines eigentlichen Gleichgewichts zwischen Ammoniak und seinen Zersetzungsprodukten liess sich daher noch nicht ausführen.

Der Umstand, dass in chemischen Systemen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr häufig ganz ausserordentlich klein ist, trotzdem dieselben weit vom Gleichgewichte entfernt sind, besitzt für unsere Kenntnis der chemischen Verbindungen die allergrösste Wichtigkeit. Vielleicht $^{9}/_{10}$ oder gar $^{99}/_{100}$ aller organischen Verbindungen hätten niemals das Licht der Welt erblickt, wenn sie mit grosser Geschwindigkeit in den stabileren Zustand übergingen. Die vielen polymeren Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_n könnten gleichzeitig gar nicht existieren, wenn sie alle sofort in das System, das der grössten Stabilität und der Formel C_nH_n entspricht, übergingen; dass gerade die organische Chemie recht eigentlich das Gebiet der im obigen Sinne instabilen Verbindungen ist, die aber dabei in messbarer Zeit äusserst langsam oder überhaupt nicht in beständigere Formen übergehen, findet in der Trägheit der Kohlenstoffbindung (S. 288) ihre Erklärung.

Chemische Systeme, die von der stabilen Form weit entfernt sind, verändern sich häufig bei Temperatursteigerung, wenn diese nämlich der Geschwindigkeit, mit der sie dem Gleichgewichtszustande zustreben, einen hinreichenden Wert erteilt. Man denke an die unzähligen Zersetzungen, Verkohlungen, Verpuffungen u. s. w. organischer Verbin-

dungen beim Erhitzen, an die Verbrennungen vieler Stoffe im Sauerstoff u. s. w. In den meisten dieser Fälle beschleunigt die Erwärmung nur eine Reaktion, sei es eine Zersetzung, sei es eine Verbindung, die nach hinreichend langer Zeit, die freilich häufig z. B. nach Jahrtausenden zählen dürfte, auch von selbst vor sich gegangen wäre. Ist einmal durch Erwärmung die Umwandlung vollzogen, so kann sie natürlich bei Abkühlung nicht wieder rückgängig werden, weil das System sich nach Abkühlung in einem stabileren Zustande befindet wie vorher. Hiedurch erklärt sich die Existenz der vielen nicht umkehrbaren Zersetzungen, die wesentlich von den eigentlichen Dissoziationserscheinungen verschieden sind, sowie diejenige der vielen nur in einem Sinne verlaufenden Reaktionen.

Dieser Umstand bedingte es, dass bis in die neuere Zeit das Wesen des chemischen Gleichgewichts den Chemikern vielfach gänzlich entging und dass man bei der Beurteilung der Natur chemischer Vorgänge sich allzusehr von den Erscheinungen der nichtumkehrbaren Zersetzungen leiten liess. Ebensowenig wie der Physiker die Gesetze der sogenannten „physikalischen Reaktionen" der Aggregatzustandsänderungen an unterkühlten Dämpfen oder Flüssigkeiten hätte mit Erfolg ermitteln können, ebenso verkehrt wäre es, wenn man bei der Untersuchung der Gesetze der chemischen Vorgänge von den nicht umkehrbaren Zersetzungen ausgehen und z. B. die Dissoziationserscheinungen an Explosivstoffen studieren wollte.

Anwendung der Thermodynamik. Obwohl streng genommen die Lehrsätze der Thermodynamik über die Geschwindigkeit eines Vorgangs nichts zu lehren vermögen, weil letztere stets ausser von der treibenden Kraft noch von Grössen von der Natur der Reibung abhängt, die gänzlich ausserhalb des Bereiches der Thermodynamik liegen, so lassen sich doch wenigstens einige theoretische Schlussfolgerungen aus der viel diskutierten Formel, die schon so viele treffliche Dienste leistete,

$$\frac{d\,ln\,K}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

auch auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ziehen. Wenn wir uns nämlich der Bedeutung erinnern, welche K im Sinne der Theorie von Guldberg und Waage besitzt (S. 430) und wonach diese Grösse gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen ist, deren Differenz die totale Reaktionsgeschwindigkeit bedingt,

$$K = \frac{k}{k'},$$

so gelangen wir zunächst zu dem Resultate, dass in dem Falle, wo $q = o$, K also von der Temperatur unabhängig ist, k und k' die gleiche

Temperaturfunktion darstellen. Es wächst also z. B. die Geschwindigkeit, mit welcher Alkohol und Essigsäure zusammentreten, um Ester und Wasser zu bilden, in genau der gleichen Weise wie die Geschwindigkeit, mit welcher Ester und Wasser zusammentreten, um Alkohol und Essigsäure zu bilden.

Die Gleichung

$$\frac{d\,ln\,\frac{k}{k'}}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

können wir in die beiden allgemeineren

$$\frac{d\,ln\,k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

$$\frac{d\,ln\,k'}{dT} = \frac{A'}{T^2} + B$$

auflösen, worin $A' - A = \frac{q}{R}$ ist und B eine beliebige Temperaturfunktion sein kann. Van't Hoff[1]) findet aber, dass in vielen Fällen

$$B = 0$$

ist, indem häufig der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k sich nach der Gleichung

$$\frac{d\,ln\,k}{dT} = \frac{A}{T^2}$$

oder integriert

$$ln\,k = -\frac{A}{T} + C,$$

worin C eine Konstante (keine Temperaturfunktion) bedeutet, bei passender Wahl der Werte von A und C mit vorzüglichem Anschluss an die Beobachtungen berechnen lässt. Der Ausdruck ähnelt den Interpolationsformeln, deren man sich zur Darstellung der Dampfspannungskurve bedient, wie überhaupt das riesige Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit an die Zunahme der Dampftension mit der Temperatur erinnert.

Da das chemische Gleichgewicht sich aperiodisch herstellt, so folgt, dass es sich hier um einen Vorgang handelt, ähnlich wie die Bewegung eines materiellen Punktes mit sehr grosser Reibung (S. 15) oder wie die Verschiebung der Ionen im Lösungsmittel (S. 361) oder wie die Diffusion gelöster Stoffe (S. 366). In allen diesen Fällen ist die Geschwindigkeit des Vorganges in jedem Augenblick der wirkenden Kraft direkt und dem Reibungswiderstand umgekehrt proportional; wir kommen also zu dem Resultate, dass auch für den chemischen Umsatz eine Gleichung der Form

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{chemische Kraft}}{\text{chemischer Widerstand}}$$

gelten muss, die ein Analogon zum Ohmschen Gesetze bildet. Die „chemische Kraft" in jedem Augenblick liesse sich aus der Aenderung der freien Energie

[1]) Études S. 114.

(vgl. hierzu S. 26 u. 27) berechnen; über den „chemischen Widerstand" wissen wir noch wenig, aber es ist nicht ausgeschlossen, dass man ihn für sich allein direkt bestimmen könnte. Dann wäre das Problem der Berechnung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten in absolutem Maasse in analoger Weise gelöst, wie wir S. 370 die Diffusionsgeschwindigkeit von Elektrolyten in absolutem Maasse berechnen konnten. — Der prinzipiell verfehlte Ansatz, den Helm in seinen „Grundzügen der mathematischen Chemie" (Leipzig 1894) macht, führt offenbar zu einem mit der Erfahrung nicht verträglichen Resultate.

Nach allen bisherigen Erfahrungen nimmt der chemische Widerstand mit sinkender Temperatur stark zu, um beim absoluten Nullpunkt (im Einklang mit den kinetischen Anschauungen) unendlich gross zu werden. Es hört beim absoluten Nullpunkt also jede Reaktionsfähigkeit auf, weil daselbst der Nenner obigen Bruches unendlich wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit heterogener Systeme wird bei der Umwandlungstemperatur (S. 618) null, weil daselbst Gleichgewicht vorhanden, d. h. die chemische Kraft null ist; mit sinkender Temperatur muss sie anfänglich immer grössere Werte annehmen, weil der Zähler obigen Bruches, die chemische Kraft, mit der Entfernung von der Gleichgewichtstemperatur wächst. Bei hinreichend starker Temperaturerniedrigung hingegen muss sie wieder abnehmen, weil, wie oben bemerkt, dann der Nenner obigen Bruches ungeheuer ansteigt. Beispiele für ein solches Verhalten zeigen die S. 573 mitgeteilten Versuche über Kristallisationsgeschwindigkeit und ferner die Versuche von E. Cohen über Umwandlungsgeschwindigkeit, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**. 85 (1899).

Explosionen und Entflammungen. Die Grösse des Temperatureinflusses auf die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes gibt uns zunächst die Regel an die Hand, dass man bei messender Verfolgung eines Reaktionsverlaufes dafür sorgen muss, das System auf einer konstanten und genau bestimmbaren Temperatur zu erhalten, was man am einfachsten dadurch erreicht, dass man das System in einen Thermostaten bringt.

Häufig ist es aber wegen der mit dem chemischen Umsatze verbundenen Wärmetönung überhaupt nicht möglich, eine Erwärmung oder Abkühlung zu vermeiden, wenn nämlich der Umsatz mit zu grosser Geschwindigkeit vor sich geht, als dass ein Temperaturausgleich mit der Umgebung erfolgen kann; die messende Verfolgung eines solchen Vorganges bietet also sehr erhebliche Schwierigkeiten.

Betrachten wir zunächst den Fall, dass die Reaktion in dem Sinne verläuft, welcher mit einer Entwicklung von Wärme verbunden ist; infolge des Fortschrittes der Reaktion erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche ihre Geschwindigkeit vergrössert. Diese vermehrte Geschwindigkeit hat aber wiederum einen schnelleren Umsatz und demgemäss eine vermehrte Wärmeentwicklung zur Folge, welche ihrerseits wiederum auf den Umsatz fördernd zurückwirkt; man erkennt so, wie es unter geeigneten Umständen zu einem ausserordentlich beschleunigten Reaktionsverlaufe kommen kann. Hieraus erklären sich die stürmischen Reaktionen; man wird stets finden, dass diese mit einer Wärmeentwicklung verknüpft sind.

Bei vielen Systemen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr geringe oder überhaupt von keinem wahrnehmbaren Betrage; in diesem Falle vermag das soeben beschriebene

Phänomen der gegenseitigen Beschleunigung von Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmeentwicklung nicht zur Geltung zu gelangen, weil die minimale entwickelte Wärme zur Umgebung abgeleitet wird, bevor eine merkliche Temperaturerhöhung erfolgt ist. Dies ist z. B. der Fall beim Knallgase; eine gegenseitige Einwirkung und eine dementsprechende Wärmeentwicklung findet sicherlich zwischen Sauerstoff und Wasserstoff unter allen Umständen statt; aber weil jene bei gewöhnlicher Temperatur mit der allergrössten Langsamkeit vor sich geht, kann diese keinen wahrnehmbaren Betrag erreichen, und demgemäss bleibt auch die Erhöhung der Temperatur des Knallgasgemisches über die der Umgebung unmessbar klein. Anders wird es bei 530 bis 600°; hier besitzt die Reaktionsgeschwindigkeit bereits eine genügende Grösse, um zu einer lebhaften Wärmeentwicklung zu führen, welche die Vereinigung der beiden Gase so ausserordentlich beschleunigt; hier erfolgt also eine Entflammung oder Verpuffung des Systems.

Es ist nun aber keineswegs nötig, das ganze System auf eine Temperatur zu bringen, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit von hinreichendem Betrage ist, sondern es genügt zur Entzündung bereits eine lokale Erwärmung von gewisser Grösse, wie sie etwa durch einen elektrischen Funken erzeugt wird. Betrachten wir der Einfachheit willen wieder ein homogenes System, etwa ein Knallgasgemisch, so wird in jedem Falle in dem Punkte, welcher auf eine höhere Temperatur gebracht ist, die Einwirkung der beiden Gase schneller vor sich gehen und demgemäss die Temperatur des Punktes steigen. Es kann nun aber zweierlei passieren: entweder wird die entwickelte Wärme aus der Umgebung des Punktes rascher durch Strahlung und Leitung entfernt als neue erzeugt und dann findet nach kurzer Zeit ein Sinken der Temperatur statt, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit alsbald wieder auf eine minimale Grösse fällt, oder aber die Wärmeentwicklung in dem betrachteten Punkte ist gross genug, um auch die Umgebung bis zu einer Temperatur heftiger Einwirkung zu erhitzen; dann wird sich mit der hohen Temperatur die rapide Einwirkung der Gase im ganzen Systeme verbreiten und es findet eine Entflammung statt, die zu einer fast vollständigen Verbindung der reaktionsfähigen Gase des Systems führt. Die Temperatur, bis zu welcher ein Punkt des Systems erhitzt werden muss, um die Verpuffung einzuleiten, nennt man die „Entzündungstemperatur“; ihr Wert ist, wie aus dem Vorangegangenen ersichtlich, durch eine grosse Anzahl Faktoren bedingt, wie Reaktionswärme, thermische Leitfähigkeit und Diffusionsvermögen der Gase, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, und ausserdem wird sie sich mit der Temperatur der Umgebung und dem Drucke des Systems ändern [1]). Die Entzündungstemperatur ist somit

---

[1]) In der Tat fanden V. Meyer und Freyer, dass eine scharfe Bestimmung der Explosionstemperatur nicht ausführbar zu sein scheint; Ber. deutsch. chem. Ges. **25.** 622 (1892). Vgl. dazu auch die bereits S. 553 erwähnten Versuche Bodensteins über die Knallgasbildung.

ziemlich sekundärer Natur; keineswegs aber darf man sie, wie aus obigem klar ersichtlich, als die Temperatur ansprechen, wo die gegenseitige Einwirkung der Gase erst beginnt; dies wäre etwa ebenso verkehrt, wie wenn man die Siedetemperatur als den Punkt ansprechen wollte, wo die Verdampfung ihren Anfang nimmt. Die ganz entsprechenden Betrachtungen sind auch auf Explosionsvorgänge in heterogenen Systemen, wie die Entzündung des Schiesspulvers u. dgl., zu übertragen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in dem Falle, in welchem mit dem Fortschreiten der Reaktion eine Absorption von Wärme, also eine Abkühlung verbunden ist; hier sinkt die Temperatur während des Reaktionsverlaufes und der chemische Umsatz verlangsamt sich umso stärker, je schneller er vor sich geht. Das Phänomen der vom chemischen Umsatze selber erzeugten Verlangsamung beobachtet man u. a. bei der Verdampfung, mit welchem Vorgange eine starke Absorption von Wärme verbunden ist; infolge der hierdurch erzeugten Abkühlung sinkt dann der Dampfdruck rapide. Der Umstand, dass Schiesspulver ein explosiver Körper ist, feste Kohlensäure aber z. B. nicht, trotzdem beide einer gleichen Reaktion, nämlich Verwandlung in gasförmige Produkte fähig sind, erklärt sich eben daraus, dass die einmal eingeleitete Reaktion im ersten Fall infolge der heftigen Wärmeentwicklung sich schnell fortpflanzt und selber beschleunigt, im zweiten hingegen sich selber durch Abkühlung alsbald fast zum völligen Stillstande bringt.

Reaktionsfähigkeit der Gase. Die im vorstehenden Abschnitt angedeuteten Betrachtungen wollen wir für gasförmige Systeme in einigen Punkten weiter ausführen. Es ist sehr auffallend, dass viele Gase, die miteinander unter sehr heftiger Wärmeentwicklung Verbindungen zu liefern im stande sind, wie Sauerstoff und Wasserstoff, Kohlenoxyd und Chlor, bei gewöhnlicher Temperatur so ausserordentlich träge dem Gleichgewichtszustande, welcher in einer fast völligen Vereinigung besteht, sich nähern, dass man sie für chemisch indifferent ansehen darf. Es kann aber, wie wiederholt betont, keinem Zweifel unterworfen sein, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung stattfindet, dass aber die Reaktionsgeschwindigkeit hier eine eminent geringe ist und dass der im Verlaufe von Jahren erfolgende Umsatz einen viel kleineren Betrag ausmacht, als er ihn einige Hunderte von Graden höher in Bruchteilen einer Sekunde erreicht; wir haben hierin eben weiter nichts als ein neues Beispiel für den enormen Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erblicken.

Die messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes in einem gasförmigen Systeme ist bisher leider erst in wenigen Fällen gelungen (S. 541 und 552); die Bestimmungen der Entzündungstemperatur und die Untersuchungen über die Abhängigkeit von fremden Beimischungen auf die Explosionsfähigkeit von Gasgemischen haben, wie oben auseinandergesetzt, so interessant und wichtig sie in vieler Hinsicht auch

sind und so überraschende Tatsachen sie auch zu Tage förderten, doch allzu komplizierte Erscheinungen zum Gegenstande, als dass sie einer einfachen theoretischen Deutung zugänglich wären; das gleiche gilt von den zahlreichen Versuchen [1]), welche angestellt wurden über die Verteilung des Sauerstoffs zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd oder des Wasserstoffs zwischen Sauerstoff und Chlor, wenn letztere Gase im Ueberschuss zugegen sind und das Gasgemisch zur Verpuffung gebracht wird. Eine Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf diese Beobachtungen ist offenbar sehr unsicher, weil erstens keinerlei Garantie vorhanden ist, dass sich im Moment der Verpuffung ein Gleichgewichtszustand herstellt, und weil zweitens ein solcher, auch wenn er sich bilden sollte, auf in unbekannter Weise wechselnde Temperaturen sich beziehen würde.

Man kann von der Erscheinung, dass durch Abkühlung die gegenseitige Einwirkung von Gasen zu einem fast völligen Stillstand gebracht werden kann, Gebrauch machen, um zu einem Einblick in den Gleichgewichtszustand bei hoher Temperatur zu gelangen; dies Mittel hat zuerst Deville (1863) bei Konstruktion seiner kaltwarmen Röhre in Anwendung gebracht, mittels welchen Apparates er den Zerfall des Kohlendioxyds, der schwefligen Säure und des Chlorwasserstoffs nachzuweisen vermochte; indem diese Gase durch ein weissglühendes Porzellanrohr geleitet wurden, in dessen Achse sich ein von kaltem Wasser durchströmtes Silberrohr befand, wurden die durch die hohe Temperatur erzeugten Dissoziationsprodukte, sobald sie von der Wand nach dem Inneren der Röhre diffundierten, plötzlich durch das Silberrohr abgekühlt und so wenigstens teilweise ihr Zusammentritt zur ursprünglichen Verbindung verhindert.

In gleicher Weise ist die dissoziierende Wirkung starker elektrischer Funken aufzufassen; ein Teil des Gases wird auf eine sehr hohe Temperatur und dadurch zu einem mehr oder weniger weitgehenden Zerfall gebracht; die Abkühlung geht zu schnell vor sich, als dass eine völlige Wiedervereinigung der durch Diffusion alsbald teilweise voneinander getrennten Zersetzungsprodukte erfolgen könnte. Man kann daher, wie A. W. Hofmann [2]) fand, die Dissoziation der Kohlensäure und des Wasserdampfes sehr einfach in der Weise demonstrieren, dass man die Gase durch ein Glasrohr leitet, in welchem eine von einem kräftigen Induktionsapparate erzeugte und durch Einschalten von Leydener Flaschen verstärkte Funkenstrecke sich befindet. Natürlich kann der Zerfall nicht eine gewisse Grenze übersteigen, weil anderenfalls explosive Wiedervereinigung der durch den Zerfall gebildeten Gase eintritt; so beobachteten Hofmann und Buff (1860), dass unter passend gewählten Verhältnissen ein in einem Eudiometer abgeschlossenes

[1]) Vgl. z. B. Bunsen, Lieb. Ann. **85.** 137 (1853); Horstmann, ibid. **190.** 228 (1878); Bötsch, ibid. **210.** 207 (1881); Schlegel, ibid. **226.** 133 (1884); Hautefeuille u. Margottet, Ann. chim. phys. [6] **20.** 416 (1890) u. a.

[2]) Sitzungsber. der Berl. Akad. 1889. S. 183. Ber. deutsch. chem. Ges. **23.** 3303 (1890).

Kohlensäurevolum durch einen konstant erhaltenen Funkenstrom alternierend teilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt und wieder zur schwachen Verpuffung gebracht werden kann. Die Zerlegung geht hier eben nur so weit vor sich, bis das Gasgemisch explosionsfähig wird und unter Entzündung Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte eintritt, worauf das alte Spiel von neuem beginnt.

Die Methode von Deville kann bei geeigneter Abänderung auch zur quantitativen Untersuchung des Gleichgewichts in gasförmigen Systemen bei hohen Temperaturen vortreffliche Dienste leisten. Leitet man nämlich das zu untersuchende Gasgemisch durch einen auf konstante Temperatur erhitzten Ballon, so wird sich darin bei geeigneten Dimensionen des Apparats das Gleichgewicht herstellen; lässt man das Gasgemisch aus einer engen Kapillare, um eine rasche Abkühlung zu erhalten, schnell herausströmen, so wird, falls in der Zeit der Abkühlung keine Verschiebung des Gleichgewichts erfolgt, falls man also in einem Temperaturgebiete arbeitet, in dem zur Verschiebung des Gleichgewichts eine gewisse Zeit erforderlich ist, die Analyse des ausströmenden Gemisches das Gleichgewicht bei der Temperatur des Ballons liefern.

Die Einstellung des Gleichgewichts im Ballon kann durch geeignete Katalysatoren, wie Platinasbest oder dgl., beschleunigt werden; durch diesen Kunstgriff gelang es Knietsch (Ber. deutsch. chem. Ges. 34. 4069, 1901), das Gleichgewicht der Bildung von $2SO_3$ aus $2SO_2 + O_2$ bis zu relativ niedrigen Temperaturen zu verfolgen.

Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs. Der Sauerstoff, bei hoher Temperatur eines der reaktionsfähigsten Elemente, ist bei gewöhnlicher Temperatur auffallend inaktiv, nicht etwa, weil die Affinität, sondern weil die Reaktionsfähigkeit zu gering ist. Nur eine beschränkte Anzahl von Körpern, die freiwillig oxydierbaren oder „autoxydablen" Körper, sind schon bei gewöhnlicher Temperatur befähigt, sich mehr oder weniger energisch mit Sauerstoff zu verbinden. Dahin gehören die Alkalimetalle, besonders die höher molekularen, wie Rubidium, Cäsium, die Verbindungen der schwefligen und hydroschwefligen Säure, fein verteilte Metalle, ferner solche Metalloxydverbindungen, welche noch in einer höheren Oxydationsstufe auftreten können, besonders aber viele organische Substanzen, wie die Alkylverbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons, Zinks, die Aldehyde, zahlreiche ätherische Oele wie Terpentinöl u. s. w. [1]).

Bei ihrer freiwilligen Oxydation zeigen nun diese Körper die bemerkenswerte Erscheinung, dass sie anderen gleichzeitig anwesenden, jedoch für sich allein durch gasförmigen Sauerstoff nicht oxydierbaren Körpern die Verbindung mit Sauerstoff ermöglichen. Man schrieb daher diesen Körpern die Fähigkeit zu, den Sauerstoff in einen besonders aktiven Zustand zu versetzen, ihn zu „aktivieren". Auch praktische Anwendung fand die genannte Tatsache, z. B. beim Bleichen von Geweben, Papierstoffen u. s. w. mit Terpentinöl.

Besonders untersucht wurden solche Vorgänge von Schönbein [2]),

[1]) Vgl. hierzu besonders Bodländer, Langsame Verbrennung. Stuttgart 1899.

[2]) Verh. Bas. naturw. Ges. N. F. I 467, II 113.

Brodie[1]), Clausius[2]), Löw[3]), Hoppe-Seyler[4]), Baumann[5]), M. Traube[6]), in neuerer Zeit von van't Hoff[7]), Jorissen[8]) und besonders von Engler und Wild[9]). Die meisten früheren Forscher waren der Ansicht, dass die Aktivierung auf der Umwandlung der Sauerstoffmoleküle in Ozon und ein hypothetisches „Antozon" oder auf dem Zerfall der Sauerstoffmoleküle in freie Atome beruhe. M. Traube wies nach, dass bei solchen Oxydationsprozessen, besonders bei der Oxydation fein verteilter Metalle bei Gegenwart von Wasser, Wasserstoffsuperoxyd entstehe, welches dann weitere Oxydation bewirkt. Van't Hoff und Jorissen untersuchten die Erscheinungen besonders quantitativ und fanden, wie teilweise schon früher Schönbein[10]) und Traube[11]), dass der autoxydable Stoff ebensoviel Sauerstoff „aktiviert", als er selbst bei der Bildung seines Oxydationsproduktes aufnimmt und dass infolgedessen autoxydable und nicht autoxydable Substanzen gleich viel Sauerstoff aufnehmen. Sie suchten diese Erscheinung durch Spaltung des Sauerstoffmoleküls in entgegengesetzt elektrisch geladene Atome zu deuten. Nach den wichtigen Untersuchungen von Engler und Wild sind jedoch die bei der Autoxydation auftretenden Erscheinungen dahin zu erklären, dass der autoxydable Körper sich nicht mit einzelnen Sauerstoffatomen, sondern mit halb aufgespaltenen Sauerstoffmolekülen —O—O— zu Superoxydverbindungen vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds, also von der Konstitution $\begin{matrix}\dot{R}-O\\ |\\ \dot{R}-O\end{matrix}$ bezw. $\ddot{R}\begin{matrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown O\end{matrix}$ vereinigen. Diese Superoxyde können, wie das Wasserstoffsuperoxyd selbst, ein Sauerstoffatom an andere oxydable Substanzen abgeben, indem sie selbst hierbei in die beständigeren, einfachen Oxyde $\dot{R}_2O$ bezw. $\ddot{R}O$ übergehen. Der aktivierte Sauerstoff ist also nicht Sauerstoff in Gestalt freier Atome, sondern es ist chemisch gebundener, aber leicht spaltbarer Sauerstoff. Die Beständigkeit der Superoxydverbindungen ist verschieden und durch die Natur der Radikale R bedingt. Einige, wie die durch Oxydation der Alkalimetalle entstehenden Superoxyde (Natriumsuperoxyd, Rubidiumsuperoxyd u. s. w.), das durch Oxydation von Wasserstoff (im Wasserstoffpalladium) entstehende Wasserstoffsuperoxyd, ferner die durch Oxydation der Aldehyde entstehenden Acidylsuperoxyde (Acetylsuperoxyd, Propionylsuperoxyd, Benzoylsuperoxyd) sind leicht zu

---

[1]) Phil. Transact. 1850, Part. II 759. Jahresber. f. Chem. 1850, 248.
[2]) Pogg. Ann. **103.** 644 (1858), **121.** 256 (1864).
[3]) Zeitschr. f. Chem. N. F. **6.** 610.
[4]) Zeitschr. physiol. Chem. **2.** 24. Ber. deutsch. chem. Ges. **12.** 1551 (1879).
[5]) Zeitschr. physiol. Chem. **5.** 244.
[6]) Ber. deutsch. chem. Ges. **15.** 644 (1888).
[7]) Zeitschr. physik. Chem. **16.** 411 (1895). Chem. Ztg. 1896, 807.
[8]) Zeitschr. physik. Chem. **22.** 34—59 (1897).
[9]) Ber. deutsch. chem. Ges. **30.** 1669 (1897); ferner Engler ibid. **33.** 1109 (1900).
[10]) Journ. prakt. Chem. **93.** 25 (1864).
[11]) Ber. deutsch. chem. Ges. **26.** 1471 (1893).

isolieren, andere sind weniger beständig. Vermutlich entsteht auch bei der Autoxydation des Phosphors ein besonders leicht zersetzliches Superoxyd, welches spontan ein Sauerstoffatom abgibt, durch dessen sofortige Vereinigung mit einem Sauerstoffmolekül dann Ozon gebildet wird.

Sehr wichtig ist bei der Autoxydation die Wirkung des Lichtes, welches ausserordentlich beschleunigend wirkt, wie man dies besonders bei der Oxydation organischer Substanzen, wie der Aldehyde, des Terpentinöls u. s. w., beobachten kann. Auch das Ausbleichen der Farbstoffe dürfte seinen Grund in der durch die Belichtung sehr beschleunigten Bildung von oxydierend wirkenden Superoxyden haben. Man könnte daran denken, dass durch die Wirkung des Lichtes die geschlossenen Sauerstoffmoleküle $O = O$ zu dem reaktionsfähigen Komplex $- O - O -$ aufgespalten werden, eine Vermutung, die sich jedoch bis jetzt nicht beweisen lässt.

Die von van't Hoff und Jorissen gefundene Regel über die von dem autoxydablen und dem nicht autoxydablen Körper aufgenommenen Sauerstoffmengen gilt nur für den Fall, dass das aus dem Superoxyd entstehende niedrigere Oxyd seinerseits beständig ist und nicht selber weiter oxydiert. Vermag jedoch das niedrigere Oxyd seinen Sauerstoff auch noch abzugeben, so wird der ursprüngliche autoxydable Körper zurückgebildet und es können dann, scheinbar infolge einer katalytischen Wirkung, beliebige Mengen anderer Substanzen oxydiert werden. Auf diese Weise kommt sehr wahrscheinlich die Oxydation des tierischen Organismus zu stande. Tatsächlich besitzt das Hämoglobin zwei Oxydationsstufen, das Oxyhämoglobin und das Metoxyhämoglobin, und Untersuchungen von Schützenberger und anderen zeigten, dass im Oxyhämoglobin eine Hälfte des Sauerstoffs leichter abspaltbar ist als die andere. Die erstere wäre daher als Superoxydsauerstoff, letztere als Oxydsauerstoff aufzufassen.

Die in wässerigen Lösungen verlaufende Autoxydation wird durch die Habersche[1]) Vorstellung besonders anschaulich, dass man sich den Vorgang in einem galvanischen Elemente ablaufend denkt, welches an der Anode ein Mol Oxyd der betreffenden Substanz liefert, während an der mit Sauerstoff beladenen Kathode gleichzeitig, aber bei dieser Anordnung räumlich getrennt, ein Mol Wasserstoffsuperoxyd sich bildet.

Katalytische Wirkung von Feuchtigkeit. Sehr auffallend ist ferner die Erscheinung, dass für die Entzündungsfähigkeit gewisser explosiver Gasgemische die Gegenwart wenn auch nur geringfügiger Spuren von Wasserdampf eine entscheidende Bedeutung besitzt; so kann, wie Dixon[2]) entdeckte, ein vollkommen trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch den elektrischen Funken überhaupt nicht oder nur sehr schwierig zur Verpuffung gebracht werden und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **35.** 81 (1900).
[2]) Trans. Roy. Soc. **175.** 617 (1884); Journ. Chem. Soc. **49.** 94 u. 384 (1886).

erst durch den Zusatz wenn auch äusserst minimaler Mengen Wasserdampf wird es explosibel. Messende Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion (s. w. u.) liessen einen ganz enormen Einfluss der Menge des Wasserdampfes erkennen, welcher zugegen ist; als nämlich das Kohlenoxydknallgas mit P_2O_5 oder H_2SO_4 getrocknet oder mit Wasserdampf vom Sättigungsdrucke, wie er den Temperaturen 10°, 35°, 60° entspricht, versetzt war, betrug die Geschwindigkeit der Explosion in diesen fünf Fällen 36, 119, 175, 244, 317 m pro Sekunde.

Als anstatt des Wasserdampfes fremde Gase dem Kohlenoxydknallgase beigemischt wurden, trat in allen Fällen, wo jene Wasserstoff enthielten (H_2S, C_2H_4, H_2CO_2, NH_3, C_5H_{12}, HCl), beim Durchschlagen des Funkens Explosion ein, nicht aber in den übrigen (SO_2, CS_2, CO_2, N_2O, C_2N_2, CCl_4).

Nach der Auffassung von Dixon, sowie von L. Meyer[1]) beruht die für die Verbrennung des Kohlenoxydknallgases förderliche Wirkung des Wasserdampfes darauf, dass die Reduktion des Wasserdampfes durch Kohlenoxyd und die Verbrennung des Wasserstoffknallgases bei sehr viel niedererer Temperatur mit zur Verpuffung hinreichender Geschwindigkeit vor sich geht als die Entzündung des Kohlenoxydgases; der Wasserdampf wirkt also als Sauerstoffüberträger im Sinne der beiden Gleichungen

$$(1)\quad CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
$$(2)\quad 2H_2 + O_2 = 2H_2O,$$

welche auf Umwegen zu dem Resultate

$$(3)\quad 2CO + O_2 = 2CO_2$$

führt; nur bedarf es eben bei (3) einer viel grösseren Temperatursteigerung als bei (1) und (2), um einen für Eintritt einer Explosion hinreichend beschleunigten Reaktionsverlauf zu erzielen. — In anderen Fällen versagt aber diese Erklärung, wofür besonders Baker[2]) zahlreiche Beispiele erbracht hat; so bilden Chlorwasserstoff und Ammoniak kein Chlorammonium und der Dampf des Chlorammoniums dissoziiert sich nicht, wenn für möglichste Trockenheit gesorgt wird. Die besondere Rolle, die das Wasser hiernach als katalytisches Agens zu spielen scheint, erinnert an die ausnehmend hohe dissoziierende Kraft des flüssigen Wassers.

Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Explosionen. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Explosion entzündlicher Gasgemische fortpflanzt, war seit etwa einem Jahrzehnt der Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen französischer Forscher, in erster Linie Berthelot, Vieille, Mallard und Le Chatelier. Insbesondere wies Berthelot nach, dass jene Geschwindigkeit unabhängig ist vom

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19.** 1099 (1884).
[2]) Journ. Chem. Soc. 1894, p. 611; Chem. News **69.** 270 (1894).

Drucke, vom Durchmesser der Röhren, in welchen sich das Knallgasgemisch befindet, sowie von dem Materiale, aus welchem jene gefertigt sind, dass sie also eine für jedes Gemisch charakteristische Konstante (Berthelot nennt sie „Explosionswelle") darstellt, deren Bestimmung hohes Interesse beansprucht.

In folgender Tabelle sind einige von Berthelot, sowie späterhin von Dixon[1]) erhaltene Zahlen nebeneinander gestellt.

	Berthelot	Dixon	berechnet
$H_2 + O$	2810	2821	2830
$H_2 + N_2O$	2284	2305	2250
$CH_4 + 4O$	2287	2322	2427
$C_2H_4 + 6O$	2210	2364	2517
$C_2H_2 + 5O$	2482	2391	2660
$C_2N_2 + 4O$	2195	2321	2490

Die Uebereinstimmung der Werte Dixons mit den älteren Beobachtungen Berthelots ist befriedigend. Ebenso entfernen sich von den beobachteten nicht allzusehr die nach Berthelot berechneten Werte, welcher die mittlere molekulare Geschwindigkeit der Verbrennungsprodukte mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion identifiziert und jene aus der Temperatur im Augenblicke der Explosion ableitet; die Verbrennungstemperatur ist ihrerseits (wenn man von Wärmeverlust während der Verpuffung und einer etwaigen Dissoziation absieht) durch die Verbrennungswärme und Wärmekapazität des explodierenden Gasgemisches gegeben.

Während also durch die bisherigen Versuche vollkommen sicher festgestellt ist, dass die Explosionsgeschwindigkeit gasförmiger Systeme eine für sie etwa in gleicher Weise charakteristische Grösse ist, wie die Schallgeschwindigkeit für eine Gasart, ja letzterer vielleicht nahe verwandt ist, so bleibt diese Frage noch offen für in anderen Aggregatzuständen befindliche Sprengstoffe; es hat erst in neuerer Zeit Berthelot[2]) die Frage in Angriff genommen, ob flüssige und feste Explosivstoffe ein ähnliches Verhalten zeigen. Es ist begreiflich, dass messende Versuche, angestellt mit den wirksamsten Sprengstoffen, die wir kennen, selbst für einen mutigen Experimentator nicht gerade Verlockendes bieten; man wird nicht ohne Staunen von der soeben erwähnten Untersuchung des französischen Forschers Kenntnis nehmen.

Für die Explosion sind in erster Linie charakteristisch die Wärmeentwicklung und die Volumänderung. Die folgende Tabelle enthält für die daneben stehenden Sprengstoffe diese Grössen und zwar bedeuten die unter „Volum" angeführten Zahlen dasjenige der gasförmigen Zer-

[1]) Chem. News **64.** 70 (1891).
[2]) Compt. rend. **112.** 16; ausführl. Ann. chim. phys. [6] **28.** 485 (1891).

setzungsprodukte bei 0° von einem Gramm des Sprengstoffs; die damit verbundene Wärmeentwicklung steht in der letzten Kolumne.

Sprengstoff	Volum	Wärmeentw.
Methylnitrat	870 ccm	1431 Cal.
Nitroglyzerin	713 „	1459 „
Nitromannit	692 „	1427 „
Schiessbaumwolle	859 „	1010 „

Wenn die obigen Sprengstoffe in ihrem eigenen Volum explodierten, so würde der Druck annähernder Schätzung zufolge auf etwa 10000 kg pro Quadratzentimeter steigen.

Die Messung der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosion in flüssigem Methylnitrat fortpflanzte, das sich in langen Röhren von einigen Millimetern Lumen befand, geschah nach der von Berthelot schon früher vielfach benützten chronographischen Methode. Sie betrug für Kautschukröhren 1616, für Glasröhren 1890 bis 2482, für Röhren aus Britanniametall 1230, aus Stahl 2100 m pro Sekunde. Die Röhren barsten in allen Fällen bei der Explosion, und zwar wurden sie meistens in lange Streifen zerrissen; die gläsernen wurden natürlich zu Staub zermalmt. Je fester die Röhre ist, umso schneller pflanzt sich die Explosion im grossen und ganzen fort; ob man konstante Zahlen erhalten würde, wenn die Röhren nicht bersten würden, lässt sich nicht entscheiden, weil man solche Röhren nicht herstellen kann; Berthelot vermutet, dass die Explosionsgeschwindigkeit in diesem Falle der Schallgeschwindigkeit in flüssigen Körpern annähernd gleich werden, also auf ca. 5000 m steigen würde.

Für Nitroglyzerin in Bleiröhren ergab sich die Geschwindigkeit zu 1300 m, für Dynamit zu 2500 m; die physikalische Natur der Sprengstoffe ist also von grosser Bedeutung. Mit diesem Resultate ist die grosse Geschwindigkeit in festen Sprengmitteln, wie Nitromannit (7700), Pikrinsäure (6500) oder Schiessbaumwolle (bei dichter Ladung bis zu 5400) in Parallele zu stellen.

V. Kapitel.

Thermochemie V. Wärme und chemische Energie.

Das Prinzip der maximalen Arbeit, eine irrtümliche Deutung der Wärmetönungen. Im vorangegangenen sind die wichtigsten Gesetze besprochen worden, welche sich aus der Anwendung der Energielehre auf den chemischen Umsatz ergeben; in dem Gesetze von der Konstanz der Wärmesummen (Ausdruck des ersten Hauptsatzes) und in der Gleichung der Reaktionsisochore (einfachster

Ausdruck des zweiten Hauptsatzes) haben wir Ergebnisse der Forschung zu erblicken, die einerseits auf dem sichersten theoretischen Fundamente ruhen, welches je zum Aufbau eines naturwissenschaftlichen Lehrgebäudes diente, und anderseits an der Erfahrung allseitige Stütze fanden, so dass sie als ein von allen Seiten gesicherter Besitz der Wissenschaft anzusehen sind. Es kann kein Zweifel darüber herrschen, dass jede künftige Verwandtschaftslehre neben dem Gesetze der Massenwirkung (Reaktionsisotherme) jene Folgerungen der Energielehre als die leitenden Prinzipien wird anerkennen müssen.

In der Tat hat die mangelhafte Berücksichtigung dieser Prinzipien, wie die Geschichte der theoretischen Chemie in den letzten drei Dezennien lehrt, zu einem verhängnisvollen Irrtume geführt. Dieser Irrtum verdankt seine Entstehung einer Auffassung, welche in mannigfacher Weise und in den verschiedensten Gebieten anzutreffen ist und deren Bekämpfung wiederholt die grösste Mühe bereitet hat, der Auffassung nämlich, dass die Wärmetönung (Wärmeentwicklung vermehrt um die äussere Arbeit), mit welcher eine in der Natur vor sich gehende Veränderung sich vollzieht, als das Maass der Kraft angesehen wird, welche das betreffende System in den neuen Zustand hineintreibt. Im Sinne dieser Anschauung würde man als das Maass der gegenseitigen Affinität, welche zwischen reagierenden Stoffen besteht, die Wärmetönung anzusehen haben, welche mit der Reaktion verbunden ist, und man würde schliessen müssen, „dass jede chemische Umsetzung zur Entstehung derjenigen Stoffe Veranlassung gibt, welche die grösste Wärmemenge entwickeln".

Dieser Satz wurde 1867 von dem genialen Experimentator Berthelot ausgesprochen (nachdem bereits Thomsen 1854 eine ähnliche Vermutung geäussert hatte) und von ihm späterhin [1]) nicht nur zum leitenden Prinzip der Thermochemie, sondern der gesamten chemischen Mechanik erhoben; der Satz fand längere Zeit auch im Auslande die gleiche unbedingte Anerkennung, deren er sich bis vor kurzem bei der Schule Berthelots erfreute, trotzdem von den verschiedensten Seiten (Horstmann, Rathke, Helmholtz, Boltzmann u. a.) vom theoretischen wie experimentellen Standpunkte aus seine Unhaltbarkeit erwiesen wurde.

Da die Nachwehen, welche die Geburt dieses Schmerzenskindes der theoretischen Chemie im Gefolge hatte, auch in Deutschland bis auf den heutigen Tag nicht überwunden sind, so wollen auch wir den von Berthelot als „troisième principe" oder „principe du travail maximum" bezeichneten Satz einer kurzen Kritik unterwerfen, um hieran anknüpfend die Beziehungen zwischen Affinität und Wärmetönung zu besprechen, zu welchen die moderne Energielehre mit unabweislicher Konsequenz hinführt.

---

[1]) Essai de mécanique chimique. Paris 1878.

Standpunkt der Thermodynamik. Um zunächst die Folgerungen des Berthelotschen Satzes vom Standpunkte der Thermodynamik zu prüfen, beachten wir, dass nach dem S. 17 mitgeteilten Prinzipe jeder ohne Zuführung fremder Energie sich abspielende Vorgang, also auch jede von selbst verlaufende chemische Reaktion, nur in dem Sinne vor sich gehen kann, in welchem äussere Arbeit zu gewinnen ist; wenn also die Wärmetönung q in jedem Falle für den Sinn der Reaktion ausschlaggebend wäre, so müsste sie auch das Maass der maximalen Arbeit A repräsentieren, welche beim (isotherm und in umkehrbarer Weise) vollzogenen Umsatz gewonnen werden könnte, d. h. es müsste

$$A = q$$

sein.

Die Anwendung der Gleichung (S. 25) $A - U = T\frac{dA}{dT}$ liefert dann aber sofort

$$\frac{dq}{dT} = 0,$$

und wir gelangen zu der notwendigen (nicht hinreichenden) Bedingung für die Gültigkeit des Satzes von Berthelot, dass die Wärmetönung von der Temperatur unabhängig sein müsste.

Dieser Satz wird nun aber von der Erfahrung in keiner Weise bestätigt; vielmehr variiert die Wärmeentwicklung in allen den Fällen, wo Flüssigkeiten und Gase in Reaktion treten, wegen des nicht unbeträchtlichen Unterschiedes zwischen der spezifischen Wärme der reagierenden und der entstehenden Substanzen sehr merklich mit der Temperatur (S. 583) und wir haben dementsprechend zu schliessen, dass die Wärmetönung, die mit einem chemischen Umsatze verknüpft ist, keineswegs der maximalen äusseren Arbeit entspricht, die bei einem isothermen Verlaufe der Reaktion gewonnen werden kann. Anders liegt die Sache freilich bei dem Zusammentritt fester Stoffe zu einem ebenfalls im festen Aggregatzustande befindlichen neuen Komplexe; hier fanden wir in der Tat die Wärmetönung von der Temperatur so gut wie unabhängig, und es wäre hier, wenn auch keineswegs notwendig, so doch wenigstens nicht von vornherein ausgeschlossen, dass die unter gewöhnlichen Umständen in Wärme umgesetzte Energie bei geeigneter Ausnutzung des Reaktionsvorganges vollständig in Gestalt von mechanischer Energie gewonnen werden könnte.

Wenn A, die maximale Arbeit, von der Temperatur unabhängig ist, so muss notwendig $A = q$ sein; letztere Bedingung ist also identisch mit dem Prinzip der grössten Arbeit, aber sie findet sich nicht erfüllt. Ferner ergibt sich folgende Bemerkung als notwendige Folge der obenstehenden Formel: Gleichheit von maximaler Arbeit A und Wärmetönung q kann auch, ohne dass der Temperaturkoeffizient von A, nämlich $\frac{dA}{dT}$, gleich Null wird, dadurch erzeugt werden, dass

der andere Faktor des auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Gliedes, nämlich T, verschwindet. Beim absoluten Nullpunkt[1]) werden also maximale Arbeit und Wärmetönung identisch. Bei diesem Temperaturpunkte gilt der Satz von Berthelot unumschränkt, indem hier nur vollständig und exotherm verlaufende Reaktionen möglich sind; je mehr wir uns von ihm entfernen, mit umso grösserer Wahrscheinlichkeit sind endothermische Vorgänge zu erwarten. Tatsächlich sind im grossen und ganzen bei niederen Temperaturen die unter Wärmeentwicklung sich abspielenden chemischen Vereinigungen (Assoziationen), bei hohen Temperaturen die unter Wärmeabsorption vor sich gehenden Spaltungen (Dissoziationen) vorwiegend anzutreffen[2]).

Standpunkt der Kinetik. Vom Standpunkte der kinetischen Molekulartheorie sieht sich die Sache kurz folgendermassen an. Wenn die Kräfte, welche zwischen den Atomen im Molekül und zwischen verschiedenartigen Molekülen wirksam sind, mit der Temperatur sich nicht ändern, wie es z. B. bei der Newtonschen Gravitation und der elektrostatischen oder elektrodynamischen Wechselwirkung der Fall ist, und wenn ferner bei einer chemischen Umsetzung der Vorrat potentieller Energie, welchen die Existenz jener Kräfte bedingt, diejenige Abnahme erfährt, welche wir als Wärmeentwicklung thermochemisch bestimmen, so würde in der Tat letztere der maximalen Arbeit äquivalent sein, die bei der chemischen Umsetzung gewonnen werden kann, und die Erfüllung dieser Voraussetzungen würde in der Tat die unbedingte Gültigkeit von Berthelots Prinzip zur Folge haben.

Von diesen beiden Bedingungen aber ist die zweite sicherlich nicht erfüllt; da aller Wahrscheinlichkeit nach die Atome ziemlich komplizierte Gebilde sind und sicherlich die Atome im Molekül eine nicht unerhebliche Menge kinetischer Energie besitzen, so kann keinesfalls die bei einem chemischen Prozess entwickelte Wärmemenge einfach der Arbeit, welche die Molekularkräfte leisten, entsprechen, wie etwa beim Fallen eines Steines zur Erde die Abnahme der potentiellen Energie des Systems Erde und Stein in Gestalt von Wärme erscheint, welche durch die von ihrer gegenseitigen Anziehungskraft geleistete Arbeit erzeugt ist; bei der Verbindung zweier Moleküle zu einem neuen grösseren Moleküle werden vielmehr neben der Wärmemenge, welche durch die Arbeit ihrer gegenseitigen Wechselwirkung frei wird, im allgemeinen noch andere Energieumsetzungen eintreten, welche in den Veränderungen der kinetischen Energie ihrer Atome bestehen und über deren Beitrag zur beobachteten Wärmetönung von vornherein sich gar nichts aussagen lässt.

---

[1]) Dass etwa daselbst q (und somit auch A) gleich Null werden sollte, ist mehr als unwahrscheinlich.

[2]) van't Hoff, Études 174.

Ergebnisse des Experiments. In der Tat lehrt denn auch der kritische und mit hinreichender Vorsicht durchgeführte Vergleich der thermochemischen Daten mit dem Reaktionsverlaufe, dass keineswegs die Richtung des chemischen Umsatzes notwendigerweise mit derjenigen zusammenfällt, in welcher die Reaktion exothermisch verläuft[1]). Bringen wir äquivalente Mengen von Salzsäuregas und gasförmigem Ammoniak in einen gegebenen Raum, so wird ein Teil zu festem Salmiak zusammentreten, und zwar wird die Bildung dieses Stoffes so weit vor sich gehen, als es seiner Dissoziationsspannung bei der betreffenden Temperatur entspricht; bringen wir hingegen die beiden obigen Substanzen in Gestalt festen Salmiaks bei der gleichen Temperatur in einen hinreichend grossen Raum, so zersetzt sich der gleiche Stoff, der im ersten Falle sich bildete, in seine beiden Dissoziationsprodukte. Im ersten Falle stossen wir auf eine exothermische, im zweiten Falle auf eine endothermische Reaktion. Und ganz allgemein können wir sagen, dass von den zahlreichen Beispielen der umkehrbaren Reaktionen jedes einzelne genügen würde, um die Allgemeingültigkeit des Prinzipes von Berthelot zu widerlegen; denn wenn der Verlauf einer Reaktion im einen Sinne exothermisch ist, so muss ihre Umkehrung eine endothermische sein, und wenn nur der erstere möglich wäre, so dürfte es nur vollständig verlaufende Reaktionen und somit überhaupt keinen chemischen Gleichgewichtszustand geben. Nach dem, was wir im dritten Buche hierüber erfahren haben, müssen wir Ostwald[2]) unbedingt beistimmen, der die Aufstellung des Berthelotschen Prinzipes als eine Rückkehr zur Verwandtschaftslehre Bergmans (S. 431) bezeichnet.

Berthelot selber hat denn auch die Unzulänglichkeit seines Prinzips in der oben mitgeteilten Fassung schon früh bemerkt; er hat deshalb die Beschränkung hinzugefügt, dass nur in den Fällen ein chemisches System demjenigen Endzustande zustrebt, welches die grösste Abnahme an Gesamtenergie gegen den anfänglichen besitzt, in denen nicht die Dazwischenkunft einer fremden Energieäusserung störend eingreift; auf die wohl misslungenen Versuche, jeden unter Wärmeabsorption verlaufenden Vorgang auf einen Eingriff einer fremdartigen (nicht chemischen) Energie zurückzuführen, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Es darf jedoch nicht unterlassen werden, der Abwehr der Allgemeingültigkeit des Prinzipes von Berthelot den Hinweis darauf hinzuzufügen, dass im grossen und ganzen allerdings der Eintritt von Reaktionen, welche Wärme entwickeln, mit bedeutend grösserer Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist als derjenige endothermischer Reaktionen, dass also sehr häufig der Sinn der chemischen Kräfte mit dem zusammenfällt, in welchem ein chemischer Vorgang unter Wärmeentwicklung verläuft.

[1]) Vgl. insbesondere Rathke, Abhandl. der naturforschenden Gesellschaft zu Halle **15.** (1881); Beibl. z. Wied. Ann. **5.** 183.

[2]) Allg. Chem. II. 614 (1887).

Diese Regel, die wir als ein unbedingtes Naturgesetz durchaus verwerfen mussten, trifft in der Tat denn doch gar zu häufig ein, als dass wir sie gänzlich ignorieren dürften; die unbedingte Anerkennung wäre daher nicht verkehrter, als ihre gänzliche Ausserachtlassung. Man zweifelt ja nirgends in der Naturforschung daran, dass in einer Regel, die in vielen Fällen stimmt, in einzelnen freilich versagt, ein richtiger Kern enthalten ist, der nur noch harrt, aus einer verschleiernden Hülle herausgeschält zu werden, und gerade in unserem Falle scheint es sehr wohl möglich, dass in geklärter Form Berthelots Prinzip einst wieder zur Geltung kommen wird. Da es sich hier um eine Frage von so weittragender Bedeutung handelt, wie es nur wenige in der chemischen Forschung überhaupt gibt, so wollen wir versuchen, die etwas gar zu allgemein gehaltene Regel Berthelots zu spezialisieren und in einfachere Sätze aufzulösen.

Zunächst muss vor einer Verwechslung gewarnt werden, die bei derartigen Betrachtungen wohl passieren kann; da Wärmeentwicklung infolge der damit verbundenen Temperatursteigerung die Reaktionsgeschwindigkeit stets erhöht, Wärmeabsorption sie umgekehrt stets erniedrigt, so tragen exothermische Reaktionen, falls man nicht künstlich das Reaktionsgemisch auf konstanter Temperatur erhält, ein begünstigendes, endothermische umgekehrt ein hemmendes Moment in sich. Dies bereits S. 658 besprochene Phänomen ist jedoch ersichtlich für die Frage nach den Beziehungen zwischen Wärme und chemischer Energie gänzlich sekundärer Natur.

Beim analytischen wie beim präparativen Arbeiten bedient man sich mit Vorliebe der glatt und vollständig verlaufenden Reaktionen; meistens erklärt sich dieser vollständige Verlauf daraus, dass aus dem sei es gasförmigen, sei es flüssigen Reaktionsgemisch Stoffe entweichen und so indirekt dadurch, dass sie den Kampfplatz verlassen, den vollständigen Sieg der gegnerischen Reaktion ermöglichen. Gerade solche Reaktionen sind es auch, für die Berthelots Prinzip am häufigsten zutrifft; wollte man es auf den eigentlichen chemischen Gleichgewichtszustand anwenden, wie er ohne solche Abscheidungen der reagierenden Bestandteile sich herstellte, so würde es noch viel häufiger versagen.

Nun aber besitzen diejenigen Stoffe die grössten Chancen, aus dem Reaktionsgemisch auszuscheiden, deren Dampfspannung oder Löslichkeit den geringsten Wert besitzt. Die S. 328 besprochene Regel können wir nun aber auch dahin formulieren, dass im grossen und ganzen die Dampfspannung umso kleiner[1]), je grösser die Kondensationswärme ist, und ferner sahen wir S. 590, dass die Präzipitationswärme umso grösser, je kleiner die Löslichkeit ist. Beide Regeln können wir also dahin zusammenfassen, dass ein Stoff unter sonst gleichen Umständen umsomehr Aussicht hat, sich zu bilden, je grösser seine Kondensationswärme ist. Hierin

[1]) Nach Le Chatelier (Compt. rend. **102.** 1243, 1886) gilt für Dissoziationsspannung und Dissoziationswärme fester Stoffe ein analoger Satz.

scheint mir wesentlich das Moment zu liegen, das die häufige Gültigkeit der Berthelotschen Regel bedingt.

Wenn also Chlorsilber beim Uebergiessen mit der Lösung eines Bromids grossenteils in Bromsilber übergeführt wird, so würde sich dies nach Berthelot daraus erklären, dass letzterer Stoff eine grössere Präzipitationswärme besitzt (20300) als ersterer (15800); wir hingegen haben S. 637 die Notwendigkeit dieser Reaktion unabhängig von allen thermochemischen Daten aus dem Gleichgewichte in der Lösung und aus der geringeren Löslichkeit des Bromids abgeleitet. Zwar ist die Anwendung des Berthelotschen Satzes im allgemeinen erheblich einfacher, schon deshalb, weil die Daten der Rechnung viel vollständiger vorhanden sind; allein sie gibt häufig falsche Resultate und vermag nie etwas über die Ausbeute der betreffenden Reaktion vorherzusagen. So vermag sie nicht zu erklären, warum im obigen Beispiel das Chlorsilber nicht vollständig in Bromsilber übergeführt wird, was wir nicht nur als Notwendigkeit erkannten, sondern sogar quantitativ theoretisch zu bestimmen wussten. Welche von den beiden Methoden höheren wissenschaftlichen Wert besitzt, dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen[1]).

Als schliessliches Ergebnis unserer Erwägungen können wir folgendes hinstellen. Dem „Prinzip der maximalen Arbeit" liegt ein Naturgesetz versteckt zu Grunde, dessen weitere Klarstellung höchste Wichtigkeit besitzt. In seiner bisherigen Form angewandt, liefert es unzweifelhaft bisweilen geradezu falsche Resultate; häufiger aber verlaufen die chemischen Prozesse, besonders die sogenannten nichtumkehrbaren Reaktionen, seinen Forderungen gemäss. Keineswegs darf daher gegen die vorsichtige Verwendung des Berthelotschen Satzes als einer erfahrungsgemäss häufig stimmenden Regel Einspruch erhoben werden, deren man sich etwa mit dem gleichen Zutrauen bedienen mag, wie man aus dem Steigen des Barometers auf gutes Wetter schliesst; nur ihre Erhebung zum leitenden Prinzip der Thermochemie wäre ein totaler Missgriff.

Maass der Affinität. Im vorstehenden Abschnitt ist der Nachweis geführt worden, dass die Wärmetönung einer Reaktion keineswegs als Maass der Kraft, welche ihren Fortschritt hervorruft, oder als Maass der Affinität, welche die reagierenden Stoffe zueinander besitzen, dienen kann; die Ueberschätzung, welche die Wärmeentwicklung chemischer Prozesse in ihrer Bedeutung für die chemische Mechanik bisher wiederholt erfahren hat, trägt vor allem daran Schuld, dass weder die experimentellen Forschungen der Thermochemie noch ihre theoretische Verwertung diejenigen Früchte für die Verwandtschaftslehre getragen haben, welche des gerade auf dies Gebiet auf-

[1]) Bemerkenswert ist, dass auch häufig die Wärmeerscheinungen in konzentrierten Lösungen nach S. 169 mit den Aenderungen der freien Energie zusammenfallen und daher Berthelots Regel gehorchen müssen.

gewandten Fleisses und Scharfsinnes würdig wären. Allein es scheint als ein sicherer Erfolg der bisherigen vielfach vergeblichen Bemühungen wenigstens derjenige erreicht zu sein, dass wir über den nunmehr einzuschlagenden Weg, auf welchem am ehesten gehofft werden kann, zu einer tieferen Erkenntnis der Beziehungen zwischen stofflichem Umsatz und den ihn begleitenden Energieänderungen zu gelangen, nicht mehr in Zweifel sein können.

Dass nicht etwa die Geschwindigkeit eines Reaktionsverlaufs ein Maass der chemischen Affinität ist, bedarf nach dem früheren keines besonderen Beweises; sie hängt ja wesentlich von den sozusagen zufälligen Reibungswiderständen ab, die sich dem Verlaufe der Reaktion entgegenstellen. Die Behauptung, Jod hätte bei 400° eine grössere Verwandtschaft zum Wasserstoff als Sauerstoff, weil bei dieser Temperatur ersterer Stoff merklich schneller einwirkt als letzterer, wäre ebenso unvorsichtig, wie wenn man die Leistungsfähigkeit zweier Motoren nach ihrer Tourenzahl bemessen wollte. Wenn den interessanten Versuchen von Raoul Pictet[1]) zufolge z. B. metallisches Natrium bei — 80° nicht auf wässerigen Alkohol einwirkt, so darf man daraus zunächst noch nicht schliessen, dass die chemische Affinität des Natriums zum Wasser sehr viel geringer wäre als bei gewöhnlicher Temperatur; dieser Schluss wäre erst gestattet, wenn der Nachweis erbracht worden wäre, dass aus einer Lösung von Natron in wässerigem Alkohol hindurchgeleiteter Wasserstoff metallisches Natrium zur Abscheidung brächte (was sicherlich nicht der Fall sein wird). Vorderhand ist die nächstliegende Deutung jener Versuche natürlich einfach die, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die grosse Temperaturerniedrigung entsprechend vermindert worden ist, dass also Wasser und Natrium bei — 80° die gleiche (scheinbare) Indifferenz zeigen, wie Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlichen Temperaturen[2]).

Da jeder chemische Prozess, wie überhaupt jeder Naturvorgang (S. 17), ohne Zufuhr äusserer Energie nur in dem Sinne sich abspielen kann, in welchem er äussere Arbeit zu leisten im stande ist, und da man ferner an ein Maass der chemischen Affinität die unbedingte Anforderung zu stellen hat, dass jeder Vorgang im Sinne der Affinität sich vollziehe, so werden wir keine Bedenken tragen, die maximale äussere Arbeit eines chemischen Prozesses („Aenderung der freien Energie") als das Maass der Affinität festzusetzen. Die klar vorgezeichnete Aufgabe der Thermochemie ist es daher, die Messungen des Betrages der Aenderungen der freien Energie, welche mit einem chemischen Prozesse verbunden sind, mit möglichster Genauigkeit und möglichst im gleichen Umfange durchzuführen, in welchem

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1893 I S. 458.

[2]) Die obige gleich nach dem Bekanntwerden von mir gegebene Deutung der Pictetschen Versuche (Jahrbuch der Chemie II S. 41, 1893) wurde inzwischen durch eine Arbeit von Dorn u. Völlmer (Wied. Ann. 60. 468, 1897) vollkommen bestätigt.

man die Aenderungen der Gesamtenergie durch Messung der Wärmetönungen erforscht hat[1]). Wenn diese Aufgabe gelöst ist, so wird es ermöglicht werden, im voraus anzugeben, ob eine Reaktion unter der betreffenden Bedingung sich vollziehen kann oder nicht. Jede Reaktion geht nur im Sinne einer Abnahme der freien Energie, d. h. im Sinne der oben definierten Affinität vor sich.

Um die Aenderung der freien Energie, welche mit einem chemischen Umsatze verknüpft ist, kennen zu lernen, müssen wir den Umsatz isotherm und reversibel vor sich gehen lassen, wodurch wir unmittelbar zur Kenntnis der gesuchten maximalen äusseren Arbeit gelangen, welche aus ihm gewonnen werden kann. Denken wir uns den Umsatz unter den bezeichneten Bedingungen auf mehreren Wegen vor sich gehend, so muss die Aenderung der freien Energie stets die gleiche sein; andernfalls könnten wir uns ja den Umsatz auf einem Wege vollzogen, auf dem anderen wieder rückgängig gemacht denken und wir würden so zu einem umkehrbaren isothermen Kreisprozesse gelangen, mittels dessen beliebig viel äussere Arbeit auf Kosten der Wärme der Umgebung gewonnen werden könnte, was dem zweiten Hauptsatze widerstreitet. Wir gelangen so zu dem Satze: Die Aenderung der freien Energie chemischer Prozesse ist von dem Wege unabhängig, auf welchem der Umsatz sich vollzieht, und durch den Anfangs- und Endzustand des Systems eindeutig bestimmt — ein Satz, welcher das Analogon zum Gesetze der Konstanz der Wärmesummen (S. 582) bildet.

Hieraus folgt dann unmittelbar, dass man mit den Aenderungen der freien Energie genau so wie mit denen der Gesamtenergie rechnen darf. Es muss also z. B. die Aenderung der freien Energie bei einem chemischen Prozesse gleich der Summe der freien Bildungsenergien der neu gebildeten, vermindert um die Summe der freien Bildungsenergien der umgesetzten Molekülgattungen sein, wenn wir unter der „freien Bildungsenergie" einer Verbindung die maximale Arbeit verstehen, welche man beim Zusammentritt der in ihr enthaltenen Elemente zu dieser Verbindung erhalten kann; diese Grösse spielt also die entsprechende Rolle in der Chemie der Aenderungen der freien Energie, welche den Bildungswärmen in der Thermochemie zukommt, und es wird auf ihre Ermittlung besonderes Gewicht gelegt werden müssen.

Methoden der Affinitätsbestimmung. Eine Methode sehr allgemeiner Anwendbarkeit zur Bestimmung der Affinität einer Reaktion haben wir bereits in der Bestimmung des Gleichgewichts zwischen den reagierenden Stoffen kennen gelernt; es war ja die Aenderung der freien Energie A (S. 632)

$$A = RT \ln K;$$

handelt es sich um eine Dissoziation, so bedeutet K die Dissoziations-

[1]) Vgl. van't Hoff, Kongl. Svenska Akad. Hand. 1886 S. 50.

konstante und es wird der negative Wert von A die freie Bildungsenergie der Verbindung. Wenn uns die Dissoziationskonstanten sämtlicher reagierender Verbindungen bekannt sind, so kennen wir die Affinität sämtlicher Reaktionen zwischen ihnen, ein Satz, für den die im Kapitel IV des vorigen Buches durchgeführte Behandlung der Reaktionen zwischen Elektrolyten ein ausgezeichnetes Beispiel bildet[1]).

Eine zweite Methode von grosser Einfachheit und Genauigkeit zur Bestimmung der Affinität wird uns das folgende Kapitel in der Bestimmung der elektromotorischen Kraft galvanischer Kombinationen erbringen; hiervon liegt bereits eine sehr bemerkenswerte Anwendung von St. Bugarszky[2]) vor.

Welche Wichtigkeit Affinitätsbestimmungen der soeben dargelegten Art besitzen, dafür mag folgendes Beispiel anstatt vieler eine Illustration liefern. Die Verbrennung von Kohlenstoff ist bekanntlich diejenige Reaktion, deren Arbeitsfähigkeit die Triebkraft der Mehrzahl unserer Motoren liefert. Die Affinität dieser Reaktion, d. h. die maximale äussere Arbeit, die ein g-Atom Kohlenstoff (= 12 g) bei der Verbrennung zu Kohlensäure zu liefern im stande ist, kannten wir bisher nicht und wir kannten daher auch noch nicht die Leistungsfähigkeit einer mit grösstmöglichem Nutzeffekt arbeitenden idealen Maschine, die durch Kohle gespeist wird.

Folgender Weg würde etwa zur Lösung dieser Aufgabe zu führen geeignet sein. Wir kennen das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff (S. 442 und 644), d. h. die Affinität A_1 der Reaktion

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + A_1,$$

und zwar bei allen Temperaturen; anderseits teilt Rathke (S. 670) mit, dass nach seiner Beobachtung bei Behandlung von Kohlensäure durch glühende Kohle keine vollständige Reduktion zu Kohlenoxyd stattfindet. Ein einziger quantitativer Versuch über das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd, Kohlensäure und festem Kohlenstoff bei beliebiger Temperatur würde uns bei allen Temperaturen genau wie im obigen Falle die Affinität A_2 der Reaktion

$$C + CO_2 = 2\,CO + A_2$$

finden lassen. Die Addition beider Energiegleichungen liefert so indirekt

$$C + O_2 = CO_2 + A_1 + A_2,$$

d. h. die gesuchte Affinität der Verbrennung des Kohlenstoffs, die sich wegen der ungeheuren Kleinheit der Dissoziation der Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenstoff einer direkten Bestimmung entzieht.

Die kürzlich erschienenen Arbeiten von Boudouard (Compt. rend. **128**. 842; Bull. soc. chim. vom 5. August 1899 und 5. März 1900), der fand, dass bei 1000° und Atmosphärendruck 99,3% CO und 0,7% CO_2 neben festem (amorphem) Kohlenstoff koexistieren, gestatten die Affinität von Kohlenstoff und Sauerstoff im Sinne

[1]) Vgl. dazu van't Hoff, Zeitschr. physik. Chem. **8**. 608 (1889).
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. **14**. 145 (1897).

meines obigen Vorschlags zu ermitteln. Wir begnügen uns hier mit einer Ueberschlagsrechnung. Nach S. 443 ist bei 1000° Kohlensäure von 1 Atm. Druck zu 0,06% dissoziiert. Die Menge Sauerstoff x, die neben CO von 0,993 und CO_2 von 0,007 Atm. zugegen ist, finden wir aus dem Gesetze der Massenwirkung nach S. 442

$$K \cdot (1)^2 = (0{,}0006)^2 \cdot (0{,}0003)$$
$$K \cdot (0{,}007)^2 = (0{,}993)^2 \cdot x,$$

woraus $x = 5{,}4 \cdot 10^{-15}$ Atm. sich ergibt. Um feste Kohle und Sauerstoff von Atmosphärendruck reversibel zu vereinigen, können wir uns im Sinne des S. 631 beschriebenen Kreisprozesses Sauerstoff in das von Boudouard ermittelte Gleichgewicht hinein- und Kohlensäure herausgedrückt denken. Dies ergibt die gesuchte Affinität

$$A = A_1 + A_2 = RT ln \frac{1}{x} - RT ln \frac{1}{0{,}007}$$

oder (S. 634)

$$A = 4{,}58 \cdot 1273 \cdot \log \frac{0{,}007}{x} = 70625 \text{ cal.}$$

Die Wärmetönung der Reaktion beträgt bei Zimmertemperatur nach S. 583 97650 cal.; wegen der sehr nahen Gleichheit der Wärmekapazität von $C + O_2$ einerseits und CO_2 anderseits ist die Verbrennungswärme beim absoluten Nullpunkt jedenfalls nur äusserst wenig von 97650 verschieden, wodurch wir einen zweiten Wert für A, welche Grösse ja beim absoluten Nullpunkt der Verbrennungswärme gleich wird, erhalten. Wir interpolieren für Zimmertemperatur $A = 97650 - \frac{(97650 - 70625)\,291}{1273} = 91470$, d. h. die Verbrennungswärme der Kohle ist bei Zimmertemperatur ziemlich vollständig in äussere Arbeit überführbar. — Weitere Rechnungen und Betrachtungen ähnlicher Art finden sich bei Bodländer, Zeitschr. f. Elektrochemie 8. 833 (1902).

VI. Kapitel.

Elektrochemie I. Allgemeine Tatsachen.

Zufuhr elektrischer Energie. Ausser in Gestalt von kinetischer Energie bewegter Materie, nämlich in Gestalt von Wärme (ungeordneter Bewegung der Moleküle), und in Gestalt von äusserer Arbeit (geordneter Bewegung der Moleküle), deren Wirkungen auf den chemischen Umsatz den hauptsächlichsten Inhalt der vorstehenden Kapitel bildeten, vermag ein chemisches System noch in zweierlei anderer Form Energie aufzunehmen oder abzugeben, nämlich einerseits in Gestalt von Schwingungen des hypothetischen Mediums, welches wir den Lichtäther nennen, und zweitens in Gestalt von elektrischer Energie, deren Zufuhr aller Wahrscheinlichkeit nach durch das gleiche Medium vermittelt wird. Die Betrachtung des Einflusses, welchen Zufuhr oder Abgabe von elektrischer Energie oder von Aetherschwingungen auf den Zustand eines chemischen Systems ausübt, bildet den Gegenstand der Elektrochemie und der Photochemie, welchen Zweigen der theoretischen Chemie die nachfolgenden Kapitel gewidmet sind.

Zusammenhängende Darstellungen der Elektrochemie aus neuerer Zeit verdankt man Le Blanc, „Lehrbuch der Elektrochemie" (Leipzig, 3. Aufl. 1903), und H. Jahn, „Grundriss der Elektrochemie" (Wien 1895); im ersteren dieser beiden vorzüglichen Werke ist die Elektrochemie mehr vom chemischen, im zweiten mehr vom mathematisch-physikalischen Standpunkt behandelt. Einen kurzen, doch inhaltsreichen Abriss der Elektrochemie verdankt man W. Loeb, „Grundzüge der Elektrochemie" (Leipzig 1897). Für ein eingehenderes Studium sei auf den zweiten Band von Ostwalds „Lehrbuch der Allgemeinen Chemie", 2. Aufl., verwiesen. Schliesslich sei noch auf das vortreffliche Werkchen von R. Lüpke, „Grundzüge der Elektrochemie", 4. Aufl. (Berlin 1903), aufmerksam gemacht, das besonders eine Reihe instruktiver Vorlesungsversuche enthält.

Die Zufuhr elektrischer Energie kann in zweierlei wesentlich verschiedener Weise erfolgen; wenn wir in die Nähe eines (den galvanischen Strom nicht leitenden) Systems einen elektrostatisch geladenen Körper bringen, so wird das System in einen gewissen Spannungszustand versetzt, welchen man als dielektrische Polarisation bezeichnet; ein Einfluss einer solchen auf den chemischen Gleichgewichtszustand ist zwar sicherlich vorhanden, kann aber nur minimal sein[1]). Wohl aber sind seit langem sehr auffällige Erscheinungen bekannt, welche als die Wirkung schnell wechselnder dielektrischer Polarisationen aufzufassen sind, insbesondere die Verwandlung des Sauerstoffs in Ozon

$$3O_2 = 2O_3,$$

eine Reaktion, die im Ozonisator unter dem Einflusse sogenannter stiller Entladungen vor sich geht. Wahrscheinlich spielt in diesen und ähnlichen Fällen die Bildung von Luftionen (S. 394), die durch die Leitfähigkeit des Gases nachgewiesen werden können, eine wichtige, aber noch nicht aufgeklärte Rolle.

Viel genauer untersucht sind die stofflichen Veränderungen, welche durch Zuleitung eines von einer Elektrizitätsquelle (galvanischem Element, Thermosäule, Dynamomaschine) gelieferten galvanischen Stroms in einem stofflichen Aggregate erzeugt werden. Während die erste, soeben angedeutete Art von Zufuhr elektrischer Energie ein nichtleitendes System voraussetzt, muss hier natürlich umgekehrt das System ein Leiter der Elektrizität sein. Eine durch Zuleitung eines galvanischen Stromes erzeugte Veränderung nennen wir Elektrolyse, sofern dabei die Elektrizität als solche ihre Wirkung äussert; die durch die blossen Wärmewirkungen, welche mit dem

---

[1]) Dasselbe muss von den Wirkungen einer Magnetisierung eines chemischen Systems gelten; auch hier ist bisher mit Sicherheit weder eine Beeinflussung des Gleichgewichts noch eine solche der Reaktionsgeschwindigkeit nachgewiesen worden; vgl. z. B. M. Loeb, Am. Chem. Journ. **18.** 145 (1891) und A. Bucherer, Wied. Ann. **58.** 568 (1896); Hemptinne, Zeitschr. physik. Chem. **34.** 669 (1900). Die theoretische Behandlung dieser Wirkungen bietet übrigens keine Schwierigkeiten; das thermodynamische Potential einer Komponente (S. 651) wächst um die zugeführte dielektrische bezw. diamagnetische Energie, woraus die Gleichgewichtsbedingung sofort folgt.

Transport von Elektrizität stets verknüpft sind, hervorgerufenen Veränderungen, wie z. B. die Zersetzung der Kohlensäure und anderer Gase unter dem Einflusse heisser elektrischer Funken, sind natürlich nicht als Elektrolyse zu bezeichnen.

Elektrolytische Leitung. Der Transport der Elektrizität in leitenden Stoffen kann in zweierlei Weise erfolgen, mit oder ohne gleichzeitigen Transport von Materie; letzteres geschieht in den „metallisch", ersteres in den „elektrolytisch" leitenden Stoffen, auch Leiter „erster" und „zweiter" Klasse genannt (S. 401). Die Natur der metallischen Leitung ist uns noch wenig bekannt; hingegen sind wir im Besitze eingehender Vorstellungen über das Wesen der Elektrolyse, welche in der Geschichte der physikalischen und chemischen Disziplin so häufig die Rolle eines beide verknüpfenden Bandes gespielt hat; besteht sie ja doch in einer die stärksten Affinitäten überwindenden chemischen Zersetzung durch die elektrische Kraft, deren Studium seit langem die Lieblingsbeschäftigung der Physik bildet.

In der Theorie der elektrolytischen Dissoziation sahen wir (S. 353), wie die Verschiebung der freien (d. h. nicht miteinander zum elektrisch-neutralen Moleküle vereinigten) Ionen im Lösungsmittel, und zwar der positiven Ionen in der Richtung von der Anode zur Kathode, der negativen in der entgegengesetzten, infolge elektrischer Kräfte den Vorgang der Stromleitung bildet; eine Lösung leitet also die Elektrizität um so besser, je zahlreicher die Ionen vorhanden sind und je kleiner die Reibung ist, welche letztere bei ihrer Wanderung erfahren. Diese Vorstellung ist unverändert auf jeden elektrolytisch leitenden Stoff zu übertragen, mag derselbe gasförmig, flüssig oder fest, einheitlich oder ein Gemisch sein.

Die elektrische Ladung der Ionen ist gleich gross, gleichgültig, ob sie in Lösung oder in einem Stoffe einheitlicher Zusammensetzung vorkommen, wie daraus hervorgeht, dass Faradays elektrolytisches Grundgesetz ebenso für geschmolzene Salze wie für wässerige Lösungen gilt.

Ueber die elektrolytische Leitung der Lösungen, speziell der wässerigen, wurde das Wichtigste bereits bei Besprechung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation und in der Verwandtschaftslehre (S. 492 ff.) abgehandelt. Das Leitungsvermögen einheitlicher Stoffe, wie z. B. geschmolzener Salze, ist offenbar ebenso wie bei Lösungen dem Dissoziationszustande direkt und der Reibung der Ionen umgekehrt proportional; allein es war bisher noch nicht möglich, das beobachtete Leitungsvermögen nach diesen beiden Faktoren zu zerlegen, weil eine analoge Erscheinung, wie Konzentrationsänderungen an den Elektroden infolge der Hittorfschen Ueberführung bei den Lösungen, hier naturgemäss in Wegfall kommen muss. Wir sind daher auch noch nicht im stande anzugeben, ein wie grosser Bruchteil der insgesamt vorhandenen Moleküle eines geschmolzenen Salzes in die Ionen

zerfallen ist, wenn die Beantwortung dieser Frage auf Umwegen auch lösbar erscheint [1]).

Elektrolyse. Wenn ein aus Leitern erster Klasse gebildetes System von einem galvanischen Strome durchflossen wird, so treten zwar an den Trennungsflächen von verschiedenartigen Leitern thermische Wirkungen auf (Peltiereffekt) und im ganzen Stromkreise wird Joulesche Wärme entwickelt, aber eine stoffliche Veränderung ist mit dem Transporte der Elektrizität nicht verbunden; passiert der galvanische Strom hingegen Leiter zweiter Klasse, so findet neben obigen Phänomenen einerseits eine Verschiebung von Materie statt (Wanderung der Ionen) und an den Grenzflächen von Leitern erster und zweiter Klasse spielen sich eigentümliche chemische Prozesse ab, welche primär in einer Auflösung der Elektroden oder einer Abscheidung von Ionen des Elektrolyten bestehen, häufig sich aber durch sekundäre Reaktionen zwischen Elektrolyt und abgeschiedenem Produkte komplizieren.

Wenn zwei gleichartige metallische Elektroden in einen Elektrolyten (Lösung, geschmolzenes oder festes Salz) tauchen, so berechnet sich die Stromstärke i in einem von der elektrolytischen Zelle, deren Widerstand w, und einer Elektrizitätsquelle, deren elektromotorische Kraft E und deren Widerstand W betragen möge, gebildeten Stromkreise nach dem Ohmschen Gesetze zu

$$J = \frac{E}{W + w},$$

wofern durch den Strom in der elektrolytischen Zelle keine derartigen Veränderungen erzeugt werden, dass die elektrolytische Zelle elektromotorisch wirksam wird. Gewöhnlich bringt es aber der Vorgang der Elektrolyse mit sich, dass entweder die Oberflächenbeschaffenheit einer Elektrode geändert, sei es, dass ein zweites Metall sich auf ihr niederschlägt, oder sei es, dass ausgeschiedene Gase sich in ihr lösen (okkludieren), oder dass die Zusammensetzung des die Elektroden umspülenden Elektrolyten in irgend einer Weise modifiziert wird; in allen diesen Fällen beobachtet man das Auftreten einer elektromotorischen Gegenkraft in der Zelle, der sogenannten galvanischen Polarisation. Wenn man die Grösse jener mit ε bezeichnet, so sinkt hierdurch die Stromstärke auf den Wert

$$J = \frac{E - \varepsilon}{W + w}.$$

Ueber die durch den Strom ausgeschiedene Menge der Ionen gibt das von Faraday (1833) entdeckte Gesetz Auskunft, wonach die in der Zeiteinheit auf der Elektrode abgeschiedene Menge des Ions pro-

[1]) Für das Wasser, das ja auch bei gewöhnlicher Temperatur ein wenn auch sehr schlechter Elektrolyt ist, wurde die Aufgabe in der Tat auf Umwegen gelöst; vgl. S. 503.

portional der Stromintensität ist und durch die gleiche Elektrizitätsmenge aus den verschiedensten Elektrolyten chemisch äquivalente Mengen elektrolysiert werden (S. 356). In den Fällen, wo der chemische Wert des Ions einer Aenderung fähig ist, variiert natürlich auch der Begriff der „chemischen Aequivalenz"; so scheidet dementsprechend der gleiche Strom, welcher aus einer Lösung von Merkuronitrat ($HgNO_3$) 200 g Quecksilber niederschlägt, aus einer Lösung von Quecksilbercyanid ($Hg[CN]_2$) nur 100 g des Metalles aus.

Die Elektrizitätsmenge, die ein elektrochemisches Grammäquivalent zur Abscheidung bringt und nach S. 368

$$\frac{1}{1{,}035} \cdot 10^5 = 96\,540 \text{ Coulombs (Amperesekunden)}$$

beträgt, soll im folgenden als F (Faraday) bezeichnet werden.

Erzeugung elektrischer Energie durch chemische Systeme. Von den verschiedenartigen Vorrichtungen, welche zur Erzeugung des galvanischen Stromes erfunden worden sind und die Verwandlung von Wärme (Thermoketten), mechanischer Energie (Dynamomaschinen) oder chemischer Energie (galvanische Elemente) in elektrische Energie ermöglichen, kommt für uns nur die zuletzt genannte Kategorie stromliefernder Apparate in Betracht. Ein chemisches System, in welchem die Aenderungen der Energie, welche mit dem stofflichen Umsatze verknüpft sind, zur elektromotorischen Wirksamkeit gelangen, nennen wir ein galvanisches Element; da nur in den Leitern zweiter Klasse, den Elektrolyten, die galvanische Stromleitung mit stofflichen Veränderungen verknüpft ist, und anderseits auch nur bei ihnen stoffliche Veränderungen stromerzeugend wirken, so müssen die galvanischen Elemente elektrolytisch leitende Substanzen enthalten, als welche bisher fast ausschliesslich wässerige Lösungen (Hydroketten) und ganz vereinzelt geschmolzene Salze [1]) in Anwendung gekommen sind.

Man kann nun galvanische Elemente entweder nur aus elektrolytisch leitenden Substanzen oder mit Benützung von Leitern erster Klasse (Elektroden aus Metallen oder Kohle) kombinieren; von der ersteren Kategorie sind die sogenannten Flüssigkeitsketten, welche durch Aneinanderreibung wässeriger Lösungen von Elektrolyten (Säuren, Basen, Salzen) gebildet werden und bei welchen die an der Berührungsfläche von Metallen und Flüssigkeiten auftretenden elektromotorischen Kräfte vollständig eliminiert sind, wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen (du Bois-Reymond [1867], Worm-Müller [1870], Paalzow [1874] u. a.). Neuerdings haben diese Ketten ein erhöhtes Interesse dadurch gewonnen, dass sich mittels der neueren Lösungstheorie ein Einblick in den Mechanismus ihrer Stromerzeugung gewinnen liess (Kap. VIII); hier besteht der elektromotorisch wirksame

[1]) Vgl. z. B. Fabinyi u. Farkas, Compt. rend. **106.** 1597 (1888); Poincaré, Ann. chim. phys. [6] **21.** 289 (1890).

Vorgang einfach in der Vermischung verschiedener Lösungen. Aber auch bei anderen Elementen ist die Natur der stromliefernden Prozesse in den meisten Fällen einfach und klar; der vom Elemente gelieferte Strom bringt in ihm chemische Umsetzungen hervor, welche die Natur der Elektrode und der sie bespülenden Flüssigkeit fast immer vorhersehen lässt. In der Zelle von Volta z. B.

$$Zn \mid H_2SO_4aq. \mid Cu$$

geht das Metall der negativen Elektrode (Zink) in Lösung und am positiven Kupferpol entwickelt sich Wasserstoff; im Daniellelement

$$Zn \mid ZnSO_4aq. \mid CuSO_4aq. \mid Cu$$

ist der Vorgang, welcher sich durch die Gleichung

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

ausdrücken lässt, der stromerzeugende Prozess; im Clarkelement

$$Zn \mid ZnSO_4aq. \mid Hg_2SO_4 \mid Hg,$$

welches aus mit Merkurosulfat überschüttetem Quecksilber, aus gesättigter Zinkvitriollösung und metallischem Zink kombiniert ist, geht Zink am negativen Pole in Lösung, während es sich am positiven Pole ausscheidet, aber anstatt mit dem Quecksilber ein Amalgam zu liefern, das feste Merkurosulfat nach der Gleichung

$$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$$

reduziert u. s. w. Alle diese chemischen Prozesse gehen nach Maassgabe des Faradayschen Gesetzes vor sich; passiert die gleiche Elektrizitätsmenge die verschiedensten galvanischen Elemente, so findet demgemäss ein Umsatz in (elektrisch) äquivalenten Verhältnissen statt.

Die experimentelle Bestimmung elektromotorischer Kräfte ist leicht und genau am einfachsten in der Weise auszuführen, dass man die zu messende Kraft mit der eines Normalelements vergleicht; als solches dient das Clarkelement (s. o.), das man sich leicht selber herstellen kann und über dessen Spannung man bis auf weniger als ein Promille sicher ist; sie beträgt in internationalen Volt nach Jäger und Kahle (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1898, Heft 6, S. 161; Wied. Ann 65. 926, 1898)

$$E_t = 1{,}4292 - 0{,}0012\,(t - 18).$$

Neuerdings wird das Westonelement vorgezogen, das genau so wie das Clarkelement beschaffen ist, nur dass anstatt des Zinks und Zinksulfats Kadmium und Kadmiumsulfat zur Verwendung kommen. Die Kraft dieses Elements beträgt (vgl. die oben angegebene Literatur)

$$E_t = 1{,}0187 - 0{,}000035\,(t - 18),$$

d. h. sie kann für die meisten Zwecke als von der Temperatur unabhängig angesehen werden. Es empfiehlt sich, für genauere Messungen der elektromotorischen Kraft zur grösseren Sicherheit beide Elemente zu benutzen, die man sich ohne Mühe selber herstellen kann. Wegen der Einzelheiten der Messung vgl. Kohlrausch, Leitf. d. Phys. 9. Aufl. u. besonders W. Jäger, Normalelemente, Halle 1902.

Spezielle elektrochemische Reaktionen. In der Regel scheiden sich die Ionen nicht, wie es z. B. bei der Elektrolyse der Salzsäure

der Fall ist, direkt im unelektrischen Zustande aus, um z. B. in dem soeben erwähnten Falle als gasförmiger Wasserstoff und gasförmiges Chlor zu entweichen, sondern es treten Komplikationen ein, indem die Ionen aufeinander, oder mit dem Metall der Elektrode, oder mit dem Lösungsmittel, oder schliesslich mit anderen gelösten Stoffen reagieren. Folgende Reaktionsgleichungen, die hiernach ohne weiteres verständlich sein werden, geben hierfür Beispiele.

$$2\bar{O}H + 2 \oplus = H_2O + \frac{1}{2} O_2$$

$$2CH_3\bar{C}OO + 2 \oplus = C_2H_6 + 2CO_2$$

$$\bar{Cl} + \oplus + Ag = AgCl$$

$$\overset{++}{Zn} + 2 \ominus + 2H_2O = Zn(OH)_2 + H_2$$

$$\bar{Cl} + \oplus + FeCl_2 = FeCl_3$$

$$2\overset{+}{H} + 2 \ominus + H_2O_2 = 2H_2O.$$

Alle diese Reaktionen können wir als die Einwirkung positiver oder negativer Elektronen (S. 392) auf den Elektrolyten auffassen; Eintritt von negativen Elektronen in die Reaktion bedeutet, dass der Vorgang an der Kathode stattfindet, woselbst sich die positiven Ionen (Kationen) abscheiden, und entsprechend bedeutet der Eintritt positiver Elektronen, dass der Vorgang an der Anode sich abspielt. Die Zahl der Elektronen, die in Reaktion treten, gibt uns gleichzeitig die Anzahl F, welche die betreffende elektrochemische Reaktion benötigt.

Für ein tieferes Eindringen in das Wesen elektrochemischer Vorgänge ist eine genaue Kenntnis der wichtigsten elektrochemischen Reaktionen unerlässlich; besonders sei daher auf das Studium der vortrefflichen Werke von W. Borchers, „Elektrometallurgie", III. Aufl., Leipzig 1903 bei Hirzel, F. Haber, „Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage", bei R. Oldenbourg, München-Leipzig 1904, und B. Neumann, „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle", bei W. Knapp, Halle 1897, hingewiesen. — Für das experimentelle Studium sei noch auf die Anleitungen zum praktischen, elektrochemischen Arbeiten von W. Loeb (Leipzig 1899), R. Lorenz (Göttingen 1901) und K. Elbs (Halle 1902) besonders aufmerksam gemacht.

VII. Kapitel.

Elektrochemie II. Thermodynamische Theorie.

Elektrische Arbeitsleistung. Die elektrische Arbeit ist gegeben durch das Produkt von Spannung (Volt) und Strommenge (Coulomb); die Einheit der elektrischen Arbeit ist die Volt-Ampere-Sekunde oder kürzer genannt Wattsekunde, und wird geleistet, wenn der Strom 1 Ampere von einer Stromquelle mit der Spannung 1 Volt während 1 Sekunde fliesst. Im absoluten Maasssystem ist 1 Volt gleich 10^8, 1 Ampere 10^{-1}, somit ist die Wattsekunde

10^7 absolute Einheiten ($cm^2\ g\ sec^{-2}$)

oder nach S. 13

$$\frac{10^7}{41770000} = 0{,}2394 \text{ cal.}$$

Die obige Wärmemenge wird z. B. entwickelt, wenn ein Strom von 1 Ampere während einer Sekunde durch den Widerstand von 1 Ohm fliesst.

Um ein elektrochemisches Grammäquivalent abzuscheiden, gebrauchen wir 96540 Coulombs, welche Zahl wir oben (S. 680) mit F bezeichnet haben. Wenn in einem galvanischen Elemente von der elektromotorischen Kraft E so viel Strom geliefert wird, dass der chemische Umsatz in demselben ein Grammäquivalent beträgt, so wird also die Arbeit

$$EF \text{ Wattsek.} = 96540 \times 0{,}2394 \times E = 23110\, E \text{ cal.}$$

geleistet. — Ist in einem elektrolytischen Troge ε die elektromotorische Gegenkraft, so wird entsprechend εF für die Zersetzung eines Grammäquivalents des Elektrolyten verbraucht.

Anwendung des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie. Wenn ein galvanisches Element von der elektromotorischen Kraft E und dem inneren Widerstand W durch einen Widerstand w geschlossen wird, so ist nach dem Ohmschen Gesetze die Stromintensität

$$i = \frac{E}{W + w}$$

und die im äusseren Schliessungskreis entwickelte Wärme

$$i^2 wt = E^2 \frac{w}{(W+w)^2} t.$$

Ist W hinreichend klein gegen w, so tritt die gesamte vom galvanischen Element gelieferte elektrische Energie im äusseren Schliessungskreise auf und es wird

$$i^2 wt = \frac{E^2}{w} t = \nu F E,$$

wenn wir die vom Element gelieferte Anzahl F

$$it = \nu F$$

setzen.

Wenn q die Wärmetönung des stromliefernden Prozesses pro Grammäquivalent chemischen Umsatzes bedeutet, so wird ein Element, dass sich etwa kurzgeschlossen in einem Kalorimeter befindet, den Wärmeeffekt νq zeigen, nachdem sich ν Grammäquivalente umgesetzt haben; denn nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie ist es für den Wärmeeffekt ja ganz gleichgültig, auf welchem Wege der chemische Umsatz erfolgt. Befindet sich der Schliessungskreis aber ausserhalb des Kalorimeters, so wird die Wärmemenge $i^2 wt$ weniger im Kalorimeter entwickelt, und wenn w gross gegen W ist, so wird

nach dem Umsatz von ν Aequivalenten im Kalorimeter die Wärmemenge

$$\nu q - i^2 wt = \nu (q - FE)$$

entwickelt, oder pro g-Aequivalent im Elemente die Wärmemenge

$$H = FE - q$$

absorbiert werden. Wir können H passend als latente Wärme des Elements bezeichnen.

Macht man die Voraussetzung, dass H nur einen verschwindenden Wert besitzt, so würde

$$E = \frac{q}{F},$$

d. h. die elektromotorische Kraft des Elements aus der Wärmetönung direkt berechenbar sein. Die Erfahrung lehrt, dass in vielen Fällen, besonders in denen, woselbst q einen grossen Wert besitzt, diese Voraussetzung statthaft ist; unstatthaft aber ist es, diese Voraussetzung stillschweigend zu machen.

Wir wollen im folgenden die Wärmetönung elektrochemischer Prozesse kurz mit q bezeichnen, indem wir uns bewusst bleiben, dass bei der praktischen Anwendung derartiger Formeln natürlich auf das Maasssystem, in dem E und q auszudrücken sind, Rücksicht genommen werden muss.

Man hat lange geglaubt und findet auch heute noch, obwohl längst widerlegt, die Meinung ausgesprochen, dass in den galvanischen Elementen die Abnahme der Gesamtenergie, welche mit dem chemischen Umsatze verbunden ist und sich mit dem Begriffe der Wärmetönung deckt, das direkte Maass der elektromotorischen Kraft sei, oder mit anderen Worten, dass die chemische Energie glattauf in elektrische übergehe; diese Annahme würde die Gültigkeit der Gleichung

$$E = q$$

bedingen; messen wir q in cal und E in Volt, so würde nach dem S. 683 Mitgeteilten

$$E = \frac{q}{23\,110} = 0{,}00004327\ q \text{ Volt}$$

sein müssen. Diese Beziehung wurde vermutungsweise von v. Helmholtz (1847) und W. Thomson (1851) aufgestellt und wird gewöhnlich als die Thomsonsche Regel bezeichnet; sie würde sich als eine Folgerung aus dem Gesetze von der Erhaltung der Energie ergeben, wenn ein Arbeit (Strom) lieferndes galvanisches Element sich weder abkühlte noch erwärmte, also weder der Umgebung Wärme entzöge noch an sie abgäbe, was jedoch im allgemeinen, wenn auch häufig annähernd erfüllt, nicht zutrifft. Man glaubte lange, die vorhandenen Differenzen auf Rechnung der Beobachtungsfehler setzen zu sollen, bis durch die experimentellen

Untersuchungen von Thomson[1]) und besonders Braun[2]), sowie durch die weiter unten mitgeteilte thermodynamische Betrachtung von v. Helmholtz, an welche sich erneute und sehr sorgfältige Messungen anschlossen, die strenge Gültigkeit der Thomsonschen Regel endgültig experimentell und theoretisch widerlegt wurde.

Zu der unbedingten Anerkennung, welcher sich diese Regel längere Zeit zu erfreuen hatte, trug viel der Umstand bei, dass sie in dem Falle, wo sie zuerst Anwendung fand, sich in der Tat sehr gut bewährte; beim Daniellelemente nämlich besitzt die elektromotorische Kraft fast genau den Wert, welcher sich aus der Wärmetönung seiner chemischen Prozesse berechnet. Die Bildungswärme von 1 Aequivalent Zinksulfat aus Metall, Sauerstoff und stark verdünnter Schwefelsäure beträgt

$$\frac{1}{2}\,(\mathrm{Zn},\ \mathrm{O},\ \mathrm{SO_3},\ \mathrm{aq.}) = 53045,$$

und für Kupfersulfat ist die entsprechende Zahl

$$\frac{1}{2}\,(\mathrm{Cu},\ \mathrm{O},\ \mathrm{SO_3},\ \mathrm{aq.}) = 27980.$$

Die Differenz dieser Werte

$$53045 - 27980 = 25065$$

liefert die Energieänderung, welche mit dem durch den Transport der elektrochemisch gemessenen Elektrizitätsmenge 1 verursachten Umsatze im Elemente, nämlich der Abscheidung von 1 g-Aequivalent Kupfer aus der Lösung seines Sulfats durch Zink verbunden ist; nach der Thomsonschen Regel berechnet sich daher die elektromotorische Kraft des Daniellelementes zu

$$E = 0{,}00004327 \times 25065 = 1{,}085 \text{ Volt},$$

während die direkte Messung 1,09 bis 1,10 ergibt. Aehnlich gute Uebereinstimmung erhält man bei Kombinationen nach dem Typus des Daniellelementes, in welchen an Stelle des Kupfers Silber und an Stelle des Zinks Kadmium in der Lösung ihrer Salze zur Anwendung kommen.

Vollkommen versagt jedoch die Thomsonsche Regel z. B. bei den Flüssigkeitsketten und Konzentrationsketten; hier besteht der stromliefernde Prozess ja lediglich in einer Vermischung von Lösungen verschiedener Konzentration, und wenn die Lösungen hinreichend verdünnt gewählt werden, so wird die Wärmetönung gleich Null, während die elektromotorische Kraft beträchtliche Werte annehmen kann. Wir werden weiter unten ferner eine ganze Reihe galvanischer Kombinationen kennen lernen, bei denen grosse Abweichungen zwischen der gemessenen und thermochemisch berechneten Kraft auftreten.

Genau die gleichen Betrachtungen sind auf die elektrolytischen Prozesse zu übertragen, indem wir anstatt der elektromotorischen Kraft E

[1]) Wied. Ann. **11.** 246 (1880).
[2]) Wied. Ann. **17.** 593 (1882).

der galvanischen Kombination die Gegenkraft der Polarisation ε (S. 679) einführen. Auch hier erhält man nur annähernd stimmende Werte; beispielsweise gehört zur Elektrolyse verdünnter Salzsäure eine elektromotorische Kraft von 1,3 Volt, während die Wärmetönung des chemischen Prozesses nach den Gleichungen

$$\begin{aligned} \tfrac{1}{2}(H_2, Cl_2) &= 22\,000 \\ (HCl, aq.) &= 17\,310 \\ \text{Summa} &= 39\,310 \end{aligned}$$

beträgt und sich somit zu

$$\varepsilon = \frac{39\,310}{23\,110} = 1{,}71$$

berechnet; dabei ist noch zu bemerken, dass q von der Konzentration der verdünnten Salzsäure unabhängig ist, nicht aber ε (vgl. Kap. VIII). — Die galvanische Polarisation einer Kochsalzlösung berechnet sich nach den thermochemischen Gleichungen

$$\begin{aligned} \tfrac{1}{2}(H_2, Cl_2) &= 22\,000 \\ (HCl, aq.) &= 17\,310 \\ (HCl\ aq., NaOH\ aq.) &= 13\,700 \\ \text{Summa} &= 53\,010 \end{aligned}$$

zu

$$\varepsilon = \frac{53\,010}{23\,110} = 2{,}30,$$

während der Versuch ca. 2,0 Volt ergibt.

Umkehrbare Elemente. Wenn wir durch ein galvanisches Element die gleiche Elektrizitätsmenge einmal in der einen, das zweite Mal in der entgegengesetzten Richtung hindurchschicken, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden; entweder wird das Element sich wieder in dem früheren Zustande befinden oder nicht. Ein Beispiel für den ersten Fall bietet das nach dem Schema

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$$

kombinierte Daniellelement; denken wir uns die (elektrochemisch gemessene) Elektrizitätsmenge 1 zunächst von links nach rechts hindurchgeschickt, so geht am einen Pole ein Aequivalent Zink in Lösung und am zweiten schlägt sich ein Aequivalent Kupfer nieder; wird die gleiche Elektrizitätsmenge ein zweites Mal von rechts nach links durch das Element transportiert, so geht umgekehrt ein Aequivalent Kupfer in Lösung und ein Aequivalent Zink wird ausgeschieden, so dass der frühere Zustand des Systems wiederhergestellt ist. Ein Beispiel für den zweiten Fall bietet das von Volta nach dem Schema

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid Cu$$

kombinierte Element; wandert die Elektrizitätsmenge 1 von links nach rechts durch das Element, so geht am Zinkpole ein Aequivalent Zink in Lösung und am Kupferpole wird ein Aequivalent Wasserstoff in Freiheit gesetzt; wandert die Elektrizitätsmenge hingegen von rechts nach links, so geht am Kupferpole ein Aequivalent Kupfer in Lösung und am Zinkpole scheidet sich ein Aequivalent Wasserstoff aus, so dass am Schluss des Versuches je ein Aequivalent Kupfer und Zink in Lösung gegangen und zwei Aequivalente Wasserstoff in Freiheit gesetzt sind.

Im ersten Falle ist sowohl die während des Kreisprozesses entwickelte Wärmemenge wie auch die geleistete äussere Arbeit je gleich Null; es muss also das Element eine gleiche elektromotorische Kraft besessen haben, als es in der einen und in der entgegengesetzten Richtung vom galvanischen Strom durchflossen wurde. Im zweiten Falle muss für die chemischen Umsetzungen, welche das Resultat des Versuches bilden, eine Kompensation vorhanden sein, welche offenbar in nichts anderem gesucht werden kann, als darin, dass die Summe von Arbeit, durch deren Aufwand die Elektrizitätsmenge 1 im einen und im anderen Sinne das Element passierte, einen gewissen Betrag ausmachte, dass also letzteres in beiden Fällen eine verschiedene elektromotorische Kraft besass; dies ist nur möglich, wenn durch den Transport von Elektrizität eine elektromotorische Gegenkraft geweckt wird, d. h. wenn das Element sich polarisiert.

Wir bezeichnen daher diese beiden Gruppen von Elementen als unpolarisierbare und polarisierbare oder als umkehrbare und nicht umkehrbare; eine Art Zwischenstellung zwischen diesen beiden Gattungen von Elementen nehmen diejenigen ein, welche, wie die Grovesche Kette (Platin, Salpetersäure, Schwefelsäure, Zink), in der einen Richtung unpolarisierbar sind, nämlich in derjenigen, in welcher sie Strom liefern, beim Durchleiten von Elektrizität nach entgegengesetzter Richtung aber sich polarisieren würden.

Alle umkehrbaren Elemente sind strenggenommen als Akkumulatoren verwendbar, und umgekehrt muss ein guter Akkumulator reversibel funktionieren. Nur die umkehrbaren Elemente arbeiten rationell, d. h. mit grösstem Nutzeffekte; die nicht umkehrbaren sind vergleichbar einer schlechtgebauten Dampfmaschine, die mit unvollkommen schliessendem Stempel und Ventilen läuft. Dieser Umstand rechtfertigt es, wenn wir uns hier wesentlich mit den ideal arbeitenden, d. h. den umkehrbaren Elementen beschäftigen werden.

Haupterfordernis für die Umkehrbarkeit ist zunächst, dass die an den Elektroden sich abspielenden Vorgänge reversibel seien. Ein Metall, eingetaucht in eine Lösung seines Salzes, ist eine derartige „umkehrbare Elektrode", indem bei Uebertritt des Stromes von der Elektrode zur Lösung einfach Metall in Lösung geht, bei Uebertritt umgekehrt aus der Lösung zum Metalle letzteres sich niederschlägt und die Veränderung also rückgängig wird. Diese Elektroden wollen wir als umkehrbare Elektroden der ersten Art bezeichnen.

Während die soeben beschriebenen Elektroden passend auch „bezüglich des Kations umkehrbare Elektroden" zu benennen sind, weil der Elektrizitätstransport eben ausschliesslich durch das Kation besorgt wird, können wir die nunmehr zu beschreibenden umkehrbaren Elektroden der zweiten Art passend auch als „bezüglich des Anions umkehrbare Elektroden" ansehen. Ueberziehen wir z. B. Silber mit einer Schicht von Chlorsilber und tauchen die so präparierte Elektrode in die Lösung eines Chlorids, z. B. Chlorkalium, so sind die verlangten Bedingungen erfüllt. Der Uebertritt von Elektrizität aus der Elektrode in den Elektrolyten kann nur in der Weise erfolgen, dass entweder Chlorionen in Lösung gehen (welche durch die Reduktion des AgCl in Freiheit gesetzt werden) oder sich bei entgegengesetzter Richtung des Stromes auf der Elektrode niederschlagen, indem sie mit dem Silber sich zu AgCl verbinden. In beiden Fällen sind es also die elektronegativen Ionen, welche den Transport der Elektrizität aus der Elektrode in die Lösung vermitteln, d. h. die Elektrode ist bezüglich des Anions umkehrbar und sie verhält sich demnach genau so, wie wenn sie etwa aus einer metallisch leitenden Modifikation des Chlors gefertigt wäre, und genügt daher vollkommen den Bedingungen der Umkehrbarkeit. Allgemein wird jedes Metall, welches mit einem unlöslichen, aus ihm als basischem Bestandteil gebildeten Salze überzogen ist, in der Lösung eines zweiten Salzes, welches den elektronegativen Bestandteil mit dem ersten gemeinsam hat, eine „bezüglich des Anions umkehrbare Elektrode" repräsentieren; als Metall verwendet man mit Vorliebe Quecksilber, das einerseits als flüssiger Körper eine konstante Oberflächenbeschaffenheit zeigt und anderseits mit einer grossen Anzahl negativer Radikale schwer lösliche Verbindungen eingeht. Weil letztere die Elektrode unpolarisierbar machen, bezeichnet man sie als Depolarisatoren.

Man kann die umkehrbaren galvanischen Elemente einteilen in solche, die aus zwei umkehrbaren Elektroden der ersten Art, wie z. B. das Daniellelement, in solche, die aus einer umkehrbaren Elektrode der ersten und einer umkehrbaren Elektrode der zweiten Art, wie z. B. das Clarksche Normalelement, und schliesslich in solche, die aus zwei umkehrbaren Elektroden der zweiten Art kombiniert sind; von letzterem Typus ist bisher kein Element in Gebrauch gekommen.

Gesetz der Verwandlung von chemischer in elektrische Energie. Zu der Beziehung zwischen der Wärmeentwicklung der stromerzeugenden Prozesse eines umkehrbaren galvanischen Elementes und der von letzterem gelieferten äusseren Arbeit, d. h. seiner elektromotorischen Kraft, gelangen wir mittels eines Kreisprozesses. Wir lassen das galvanische Element von der elektromotorischen Kraft E bei der Temperatur T die Arbeit E leisten, wobei ein Aequivalent des positiven Metalls an dem positiven Pole sich niederschlägt und ein Aequivalent des Metalls des negativen Poles in Lösung geht; bezeichnet

q die mit diesen chemischen Prozessen verknüpfte Wärmetönung, welche aus den thermochemischen Daten zu berechnen ist und beim Daniellelement z. B. der Differenz der Bildungswärmen

$$(Zn,\ SO_4,\ aq.) - (Cu,\ SO_4,\ aq.)$$

entspricht, so wird die Wärmeentwicklung im Element gleich

$$\text{Wärmetönung minus äusserer Arbeit} = q - E = -H$$

sein. Hierauf bringen wir das Element von der Temperatur T auf $T + dT$, wodurch seine elektromotorische Kraft von E in $E + dE$ übergehen möge, und machen den chemischen Umsatz im Elemente in der Weise rückgängig, dass wir die Elektrizitätsmenge 1 im entgegengesetzten Sinne hindurchschicken, wobei es des Arbeitsaufwandes $E + dE$ bedarf und eine Wärmeabsorption vom Betrage

$$q + dq - E - dE$$

stattfindet. Nach Abkühlung auf T befindet sich das System wieder im ursprünglichen Zustande.

Nun ist während dieses umkehrbaren Kreisprozesses die Arbeit dE von aussen her geleistet und gleichzeitig die Wärmemenge $E - q$ von T auf $T + dT$ gebracht worden; nach dem Satze über die Verwandelbarkeit von Wärme in äussere Arbeit muss nun aber

$$dE = (E - q)\frac{dT}{T}$$

oder

$$E - q = T\frac{dE}{dT}$$

sein. Je nachdem die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Temperatur zu- oder abnimmt, ist hiernach $E > q$ oder $E < q$, d. h. die elektromotorische Kraft grösser oder kleiner als die Wärmetönung der chemischen Prozesse, welche den galvanischen Strom erzeugen.

Die obige Gleichung, die sich übrigens auch direkt aus unserer Fundamentalgleichung S. 25 ergibt, wenn wir die Aenderung der freien Energie $A = E$, die der gesamten Energie $U = q$ setzen, wurde von H. v. Helmholtz[1]) abgeleitet und bald darauf von Czapski[2]) einer experimentellen Prüfung unterzogen, dessen Resultate im Verein mit den späteren Arbeiten von Jahn[3]) ihre Richtigkeit erwiesen. Die Erfahrung lehrte, dass es umkehrbare galvanische Elemente sowohl mit positivem wie mit negativem Temperaturkoeffizienten gibt, und dass deshalb aus den stromliefernden chemischen Prozessen bald ein grösserer, bald ein kleinerer Betrag an äusserer Arbeit gewonnen werden kann, als ihren Wärmetönungen äquivalent ist.

Aus den oben erwähnten, sehr genauen Versuchen Jahns, welcher

---

[1]) Sitzungsber, der Berl. Akad. vom 2. Febr. und 7. Juli 1882; Ges. Abh. Bd. II.

[2]) Wied. Ann. **21.** 209 (1884); vgl. auch Gockel, ibid. **24.** 618 (1885).

[3]) Wied. Ann. **28.** 21 und 491 (1886); vgl. auch Jahn, Elektrochemie, Wien 1895.

mittels des Bunsenschen Eiskalorimeters direkt die Wärmemenge bestimmte, die sich im gesamten Stromkreise eines in sich geschlossenen galvanischen Elementes entwickelt und dem Werte von q entspricht, erhellt deutlich, dass die Differenz $E - q$ keineswegs immer gleich Null oder auch nur gegen die Gesamtänderung der Energie zu vernachlässigen ist. In der nachstehenden Tabelle befinden sich für eine Anzahl Kombinationen die Werte der elektromotorischen Kraft E, ausgedrückt in cal., sowie die Wärmetönung des chemischen Umsatzes q, bezogen auf ein g-Aequivalent, aufgeführt. Wie die Rechnung zu führen ist, zeigt folgendes Beispiel.

Es ergab sich für das Daniell-Element bei 0°

$$E = 25\,263,\ q = 25\,055,\ E - q = 208 \text{ cal.};$$

anderseits betrug der Temperaturkoeffizient

$$\frac{dE}{dT} = + 0{,}00034,$$

woraus sich nach der Helmholtzschen Formel

$$E - q = 0{,}00034 \,.\, 23\,110 \,.\, 273 = 213 \text{ cal.}$$

berechnet. Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der Unsicherheit der kleinen Differenz $E - q$ vollkommen genügend.

Kombination	E		q cal.	$E - q$	
	Volt	cal.		gef.	ber.
Cu, $Cu(C_2H_3O_2)_2$ aq. Pb, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 100\,H_2O$	0,470	10 842	8 766	+ 2076	+ 2392
Ag, AgCl Zn, $ZnCl_2 + 100\,H_2O$	1,015	23 453	26 023	— 2570	— 2541
Ag, AgCl Zn, $ZnCl_2 + 50\,H_2O$	1,001	23 146	24 456	— 1310	— 1305
Ag, AgCl Zn, $ZnCl_2 + 25\,H_2O$	0,960	22 166	23 493	— 1327	— 1255
Ag, AgBr Zn, $ZnBr_2 + 25\,H_2O$	0,828	19 138	19 882	— 644	— 663

Besonders interessant ist eine von Bugarszky (S. 675) aufgefundene Kombination

$$Hg \mid HgCl - KCl - KOH - Hg_2O \mid Hg.$$

Dies Element liefert eine elektromotorische Kraft von 7566 cal., und zwar fliesst der von ihm gelieferte Strom im Sinne von rechts nach links, so dass wir als stromliefernden Prozess die Reaktion haben:

$$HgCl + KOH = \frac{1}{2}\,Hg_2O + \frac{1}{2}\,H_2O + KCl.$$

Dieser Prozess verläuft aber unter Wärmeabsorption ($q = - 3280$), d. h. eine

endothermische Reaktion ist hier elektromotorisch wirksam. $T\frac{dE}{dT}$ fand Bugarszky $= +\ 11276$, also relativ sehr gross, und im Sinne der Helmholtzschen Theorie berechnet sich daraus $q = E - T\frac{dE}{dT} = -\ 3710$.

Schliesslich sei noch die Anwendung der Thermodynamik auf die Grovesche Gaskette gemacht (vgl. Smale, Jahrb. d. Elektrochemie 1894 S. 36); hier betrug für 20° $E = 1{,}062$ Volt, $q = 84200$ cal. $= 1{,}480$ und somit $E - q = -\ 0{,}418$ Volt, während sich für $T\frac{dE}{dT} = -\ 293 \,.\, 0{,}00142 = -\ 0{,}416$ Volt berechnet. Die vortreffliche Uebereinstimmung beweist, dass die Wasserzersetzung resp. Wasserbildung mit 1,06 Volt ein reversibler Vorgang ist.

Eine bemerkenswerte Anwendung der Helmholtzschen Gleichung verdankt man van't Hoff, Cohen und Bredig (Zeitschr. physik. Chem. **16**. 453, 1895). Hat man einen Temperaturpunkt, woselbst $E = 0$ ist, so wird daselbst $-q = T\frac{dE}{dT}$, d. h. der Temperaturkoeffizient ist daselbst aus der elektromotorischen Kraft zu berechnen, und man hat auch $E_{T+\Delta T} = \Delta T\frac{dE}{dT}$. Kennt man die Aenderung von q mit der Temperatur, so kann man also lediglich aus der Wärmetönung E für alle Temperaturen berechnen.

Da die elektromotorische Kraft E eines umkehrbaren galvanischen Elementes das Maass der äusseren Arbeit ist, welches der stromliefernde Prozess in maximo zu leisten vermag, so liefert sie unmittelbar die „Affinitätsgrösse" (S. 675) der betreffenden Reaktion; würde, wie es das Prinzip von Berthelot verlangt, die Aenderung der freien Energie eines chemischen Umsatzes mit der Gesamtänderung der Energie q identisch sein, so müsste

$$E = q,$$

d. h. die Regel von Thomson erfüllt sein.

Die Aufstellung der Thomsonschen Regel und des Berthelotschen Prinzipes sind also einer gleichen, zwar naheliegenden aber nunmehr als unstatthaft erwiesenen Anschauung entsprungen; die Tatsache, dass sowohl

$$E > q \text{ wie } E < q$$

sein kann, beweist wiederum, dass die Wärmetönung keineswegs das Maass der Arbeit ist, welches die chemischen Kräfte bei bester Ausnutzung, nämlich bei einer reversiblen Reaktion, zu leisten im stande sind. Anderseits ist aber der Umstand, dass häufig Thomsons Regel stimmt, nämlich elektromotorische Kraft und Wärmetönung voneinander nicht allzusehr verschieden sind, im besten Einklang mit dem Resultate, zu welchem die Betrachtung der von selbst verlaufenden chemischen Vorgänge führte, dass nämlich in vielen Fällen die Wärmetönung wenigstens ein annäherndes Maass der Affinität ist. Als notwendige Vorbedingung hierfür fanden wir früher (S. 668) die Unabhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur; in der Tat ergibt sich auch hier, dass die Gleichheit von E und q

$$E - q = T\frac{dE}{dT} = 0$$

zum Resultate

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dq}{dT} = 0$$

führt, d. h. die Wärmetönung eines stromerzeugenden Prozesses ist von der Temperatur unabhängig, wenn sie (in einem gewissen Temperaturintervall) mit der maximalen Arbeit zusammenfällt.

Galvanische Polarisation. Elektrolysieren wir ein im Gleichgewichte befindliches System, so findet infolge der elektrolytischen Zersetzung eine Deformation des Gleichgewichts statt; hierzu bedarf es natürlich des Aufwandes einer gewissen äusseren Arbeit, die eben der galvanische Strom zu leisten hat, woraus mit Notwendigkeit folgt, dass der hindurchgeleitete Strom eine elektromotorische Gegenkraft zu überwinden hat. Daraus fliesst der Satz: Elektrolysieren wir bei konstant gehaltener Temperatur ein chemisches System, so beobachtet man eine Reaktion in solchem Sinne, dass sie dem hindurchgeleiteten Strome elektromotorisch sich widersetzt, ein Prinzip, das dem allgemeineren S. 650 aufgestellten von Aktion und Reaktion zu subsumieren ist.

Wie S. 679 erwähnt, berechnet sich die Stromintensität in einem Stromkreise, der eine elektromotorische Kraft E und eine elektrolytische Zelle enthält, aus der Formel

$$i = \frac{E - \varepsilon}{W + w};$$

wenn die polarisierende Kraft gleich der elektromotorischen Gegenkraft wird, so haben wir Gleichgewicht, d. h. die elektrolytische Zelle bildet ein galvanisches Element von der elektromotorischen Kraft $E = \varepsilon$. Hierfür gilt nach S. 689 die Formel

$$\varepsilon - q = T \frac{d\varepsilon}{dT}.$$

Doch ist zu bemerken, dass q, die Wärmetönung des stromliefernden Prozesses, sich nur in den wenigsten Fällen sicher berechnen lässt, weil in der Regel die Polarisation durch äusserst geringe Mengen von den Elektroden okkludierter Substanzen oder durch schwer definierbare Konzentrationsänderungen in unmittelbarer Nähe der Elektroden bedingt ist. Die Anwendung obiger Formel hat sich aus diesem Grunde bisher nur in ganz wenigen Fällen ermöglichen lassen.

Fast immer bleibt übrigens infolge gewisser irreversibler Vorgänge, wie Konvektion, Diffusion u. dergl., ε merklich hinter E zurück; vgl. darüber besonders v. Helmholtz (Sitzungsberichte der Berliner Akademie 1883 S. 660; ges. Abh. Bd. III).

Die thermischen Begleiterscheinungen der Polarisation sind sehr eingehend von H. Jahn [1]) untersucht.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 399 (1895); **26.** 385 (1898); **29.** 77 (1899).

Thermodynamische Berechnung elektromotorischer Kräfte. Da die elektromotorische Kraft umkehrbarer galvanischer Elemente das Maass der maximalen Arbeit ist, welches der stromliefernde Prozess bei bester Ausnutzung zu liefern vermag, und da bei gegebener Temperatur diese Arbeitsgrösse einen ganz bestimmten Wert besitzt, so können wir die elektromotorische Kraft jeder beliebigen galvanischen Kombination durch Rechnung finden, wenn wir die Affinität der stromliefernden Reaktion kennen. Dies ist zunächst der Fall bei den sogenannten Konzentrationsketten, bei denen der stromliefernde Prozess lediglich in einer Vermischung von Lösungen verschiedener Konzentrationen besteht. Eine Berechnung der Kraft derartiger Konzentrationsketten wurde zum ersten Male 1877 von Helmholtz[1]) durchgeführt; taucht man zwei Kupferelektroden in zwei miteinander kommunizierende Lösungen eines Kupfersalzes, so löst sich in dieser Kette in der verdünnteren Lösung Kupfer auf, während es aus der konzentrierteren sich niederschlägt; als stromliefernden Prozess erhalten wir daher keinen anderen Vorgang als Konzentrationsänderungen der die beiden Elektroden umspülenden Lösungen. Dass wir hierbei die in maximo zu gewinnende Arbeit auf mannigfachen Wegen, am einfachsten durch isotherme Destillation berechnen können, wurde bereits S. 115 auseinandergesetzt, und wir erkennen nunmehr, dass diese Arbeit der elektromotorischen Kraft gleich sein muss, was die Erfahrung[2]) gut bestätigte. Späterhin habe ich[3]) die Theorie von Helmholtz für verdünnte Lösungen durch Anwendung der van't Hoffschen Gesetze erheblich vereinfacht und dadurch, dass ich mich umkehrbarer Elektroden der zweiten Art bediente (vgl. folgendes Kapitel), einer verhältnismässig genauen experimentellen Prüfung zugänglich gemacht.

Eine andere Art von Konzentrationsketten wurde später von G. Meyer (Zeitschr. physik. Chem. 7. 477, 1891) experimentell eingehend untersucht, nachdem vorher Türin (ibid. 5. 340, 1890) eine theoretische Behandlung solcher Ketten gegeben hatte. Bei einer galvanischen Kette, welche nach dem Schema

Konzentriertes Amalgam	Lösung eines Salzes des in dem Amalgam gelösten Metalles	Verdünntes Amalgam

kombiniert ist, wird durch den Strom, den sie liefert, das gelöste Metall aus dem konzentrierteren in das verdünntere Amalgam übergeführt; die elektromotorische Kraft der Kette ist nun aber, da der Vorgang reversibel erfolgt, wiederum das Maass der maximalen äusseren Arbeit, welche bei dem stromliefernden Prozess gewonnen werden kann. Anderseits ist der osmotische Druck, unter welchem das im Quecksilber gelöste Metall steht, ein Maass der gleichen Grösse und man erkennt so, dass die Messung der elektromotorischen Kräfte von nach dem obigen Typus kombinierten Ketten zu einer Bestimmung des osmotischen Drucks der gelösten Metalle führt. In allen untersuchten Fällen (Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Na) ergab sich so, dass 1. der osmotische Druck der in Quecksilber gelösten Metalle der Konzentration proportional war, 2. dass seine Grösse (bis auf wenige Prozent) die-

[1]) Wied. Ann. 3. 201 (1877), Ges. Abhandl. I S. 840.
[2]) J. Moser, Wied. Ann. 14. 61 (1881).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. 4. 129 (1889).

jenige war, welche sich aus Temperatur (meistens 18—20°) und Konzentration des Amalgams unter der Annahme berechnet, dass das Molekulargewicht der gelösten Metalle mit ihrem Atomgewicht zusammenfällt; letzteres Resultat ist übrigens mit anderweitigen Bestimmungen des osmotischen Drucks von in Quecksilber gelösten Metallen im völligen Einklange (S. 403).

Auf das Gleichgewicht zwischen festem und flüssigem Aggregatzustande angewandt, lehrt die obige Betrachtung, dass beim Schmelzpunkt eine metallische Elektrode in beiden Aggregatzuständen gleiche elektromotorische Wirksamkeit besitzen muss; die Kraft eines Elementes erfährt also keine Aenderung, wenn eine Elektrode schmilzt, was die Versuche von Miller (Zeitschr. physik. Chem. 10. 459, 1892) bestätigten.

Wären wir im stande, das Gleichgewicht z. B. der Reaktion

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

auf irgend eine Weise zu bestimmen, so könnten wir auch die elektromotorische Kraft des Daniellelementes berechnen; umgekehrt aber können wir aus der bekannten elektromotorischen Kraft dieses Elementes das Gleichgewicht angeben, das sich zwischen den Dämpfen der obigen vier reagierenden Substanzen herstellen muss.

Anwendung der Thermodynamik auf den Bleiakkumulator. Die im vorstehenden mitgeteilten thermodynamischen Betrachtungen haben in einer sehr interessanten Arbeit von F. Dolezalek[1]) Anwendung auf den Bleiakkumulator gefunden. Nimmt man an, dass der stromliefernde Prozess, wie schon Planté vermutete, durch die Gleichung

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

gegeben ist, so muss offenbar die elektromotorische Kraft steigen, wenn man die Konzentration der Schwefelsäure vergrössert und die des Wassers verkleinert. Schaltet man zwei Bleiakkumulatoren, die mit wässeriger Schwefelsäure verschiedener Konzentration gefüllt sind, gegeneinander, so besteht der stromliefernde Prozess einer solchen Kombination einfach darin, dass pro zwei F 2 Mole Schwefelsäure vom ersten Akkumulator zum zweiten und gleichzeitig 2 Mole Wasser vom zweiten Akkumulator zum ersten transportiert werden. Bedeuten p_1 und p_2 die Dampfspannungen der Schwefelsäure, P_1 und P_2 die des Wassers der beiden gegeneinander geschalteten Akkumulatoren, so wird die pro F geleistete Arbeit, die gleich der elektromotorischen Kraft ΔE der beiden gegeneinander geschalteten Elemente ist

$$\Delta E = RT\left(ln\,\frac{p_1}{p_2} + ln\,\frac{P_2}{P_1}\right). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Die Dampfspannungen des Wassers über wässeriger Schwefelsäure sind gut bekannt (S. 170); diejenigen der Schwefelsäure entzogen sich wegen ihrer Kleinheit bisher der direkten Messung. Nach den Betrachtungen von S. 118 können wir aber die Dampfspannung einer Komponente eines Gemisches berechnen, wenn wir diejenige der anderen Komponenten in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung kennen; wir

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 4. 349 (1898); Wied. Ann. 65. 894 (1898); vgl. auch besonders die Monographie des gleichen Autors „Theorie des Bleiakkumulators", Halle 1901 bei Knapp.

können daher in Gleichung (1) $ln \frac{p_1}{p_2}$ durch den Dampfdruck P des Wassers ausdrücken; wir fanden (S. 118)

$$ln \frac{p_0}{p} + x\, ln \frac{P_0}{P} = \int_0^x ln \frac{P_0}{P}\, dx$$

und es wird daher auf die beiden Lösungen, von denen die eine x_1, die andere x_2 Mole Wasser auf ein Mol Schwefelsäure enthalten möge, angewandt

$$ln \frac{p_1}{p_2} = x_2\, ln\, P_2 - x_1\, ln\, P_1 - \int_{x_1}^{x_2} ln\, P\, dx$$

und somit

$$\Delta E = RT \left(x_2\, ln\, P_2 - x_1\, ln\, P_1 - \int_{x_1}^{x_2} ln\, P\, dx + ln \frac{P_2}{P_1} \right).$$

Um ΔE in Volt zu erhalten, muss

$$R = 0{,}861 \,.\, 10^{-4}$$

gesetzt werden (s. w. u.)

Dolezalek berechnet die Kraft zweier gegeneinander geschalteter Akkumulatoren ausserdem noch aus der Formel

$$\Delta E = q + T \frac{\partial \Delta E}{\partial T};$$

darin ist q aus der Verdünnungswärme der Schwefelsäure zu berechnen, und $\frac{\partial \Delta E}{\partial T}$ ergibt sich aus den Messungen von Streintz[1]) über die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten des Akkumulators von der Säurekonzentration. Uebrigens ist $T \frac{\partial \Delta E}{\partial T}$ sehr klein (im maximo 0,02 Volt), was in völliger Uebereinstimmung mit den Betrachtungen S. 170 steht, wonach die Verdünnungswärme von Schwefelsäuregemischen mit der maximalen Arbeit bei der Verdünnung nahe zusammenfällt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Berechnung und zeigt die vorzügliche Uebereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Wegen berechneten und von verschiedenen Beobachtern gefundenen elektromotorischen Kräften.

---

[1]) Wied. Ann. 46. 454 (1892).

Elektromotorische Kraft von Akkumulatoren verschiedener Säuredichte.

Nr.	Säuredichte	% H_2SO_4	x	Dampfdruck P mm Hg	Elektromotorische Kraft E in Volt (0°)			
					berechnet		gemessen	
					aus P	aus q	Dolezalek	Streintz
1	1,553	64,5	3	0,431	2,383	2,39	2,355	—
2	1,420	52,15	5	1,297	2,257	2,25	2,253	2,268
3	1,266	35,26	10	2,975	(2,103)	(2,10)	2,103	(2,103)
4	1,154	21,40	20	4,027	2,000	2,06	2,008	1,992
5	1,035	5,16	100	4,540	1,892	1,85	1,887	1,891

Bei der Ladung eines Akkumulators wird die Säure nach obiger Reaktionsgleichung konzentrierter, bei der Entladung verdünnter; es muss demgemäss bei der Ladung die Kraft des Akkumulators ansteigen, bei der Entladung abfallen. Geschieht Ladung und Entladung mit erheblichen Stromdichten, so werden an den Platten relativ grosse Aenderungen der Konzentration eintreten und es wird demgemäss der Akkumulator bei der Ladung eine merklich grössere, bei der Entladung eine merklich kleinere Kraft haben, als dem Normalwert (1,95 Volt) entspricht, wie es die Erfahrung auch bestätigt. Es kommt demgemäss im Akkumulator eine Polarisation eigentümlicher Art zu stande, nämlich eine Aenderung der Säurekonzentration, die an den positiven und negativen Platten in gleicher Richtung (an den positiven übrigens in etwas höherem Betrage) sich abspielt. — Der Akkumulator, der von allen galvanischen Elementen ja bei weitem die grösste Wichtigkeit besitzt, ist auch, wie Dolezalek in der oben erwähnten Monographie gezeigt hat, in thermodynamischer Hinsicht eine der interessantesten galvanischen Kombinationen; gleichzeitig hat die thermodynamische Untersuchung das wichtige Resultat ergeben, dass der Akkumulator reversibel im Sinne obiger Reaktionsgleichung arbeitet.

Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht. Die maximale Arbeit, die ein chemischer Prozess zu leisten im stande ist, ergab sich S. 632

$$A = RT\ln\frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \dots} + RT\ln K; \quad \dots \quad (1)$$

bezeichnet E die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kombination, in der der stromliefernde Prozess durch eine Reaktion gegeben ist, auf die sich Gleichung (1) bezieht, so wird

$$E = A. \quad \dots \quad (2)$$

Um E in Volts ausgedrückt zu erhalten, ist nach S. 683

$$R = \frac{1,991}{23110} = 0,8615 \times \overline{10}^{4}.$$

In neuerer Zeit ist C. Knüpffer[1]) die Bestätigung obiger Gleichungen für die Reaktion

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **26.** 255 (1898).

$$TlCl + KSCN\ aq. = TlSCN + KCl\ aq.$$

gelungen, der auf Veranlassung von Bredig sowohl das chemische Gleichgewicht obiger Reaktion wie auch die elektromotorische Kraft der Kombination

$$Tl\text{-Amalg.} \mid TlCl - KCl - KSCN - TlSCN \mid Tl\text{-Amalg.}$$

bestimmte; ferner konnte G. Preuner[1]) die elektromotorische Kraft der Knallgaskette aus der Dissoziation des Wasserdampfs (S. 444) berechnen; Danneel[2]) untersuchte chemisch und elektromotorisch das Gleichgewicht zwischen Silber und Jodwasserstoffsäure.

Das galvanische Element betrachtet als chemisches System. Ein galvanisches Element repräsentiert uns ein heterogenes chemisches System, welches zwar gewisse Eigentümlichkeiten bietet, aber im übrigen sowohl was den Einfluss des Massenverhältnisses wie den der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand anlangt, vollkommen den Gesetzen unterworfen ist, die wir früher für die gewöhnlichen heterogenen chemischen Systeme abgeleitet haben.

Die verschiedenen, in sich physikalisch wie chemisch homogenen Komplexe, durch deren Aneinanderlagerung ein heterogenes chemisches System gebildet wird, nannten wir die Phasen des Systems, und wir sahen, dass vollständiges Gleichgewicht nicht anders bestehen kann, als wenn die Phasenzahl die Anzahl der reagierenden Molekülgattungen um 1 übersteigt (S. 601). Wir können uns leicht an einem Beispiele überzeugen, dass für die galvanischen Elemente eine ähnliche Regel gilt.

Betrachten wir z. B. das Clarksche Element

$$Hg \mid \underset{\text{fest}}{Hg_2SO_4} \mid H_2O + x\underset{\text{flüssig}}{Hg_2SO_4} + yZnSO_4 \mid \underset{\text{fest}}{ZnSO_4} \mid Zn,$$

so unterscheiden wir fünf verschiedene Phasen, die von den beiden Metallen, ihren beiden festen Sulfaten und der an letzteren beiden gesättigten Lösung (Konzentration x bezw. y) gebildet werden. Zum Aufbau der einzelnen Phasen des Systems müssen wir mindestens vier verschiedene Molekülgattungen, nämlich

$$Hg,\ Zn,\ H_2O,\ SO_4,$$

zusammenbringen, und wir schliessen, dass wir hier ein dem vollständigen chemischen Gleichgewicht analoges vor uns haben.

Tatsächlich wissen wir denn auch, dass (bei konstantem Drucke) jeder bestimmten Temperatur eine bestimmte elektromotorische Kraft des Elementes entspricht, und dass nur, wenn wir eine elektromotorische Kraft von dieser Grösse gegen das Element schalten, die Phasen im Gleichgewichte sich befinden. Ist hingegen die elektromotorische Gegenkraft grösser oder kleiner als die des Elementes bei der betreffenden Temperatur, so geht in ihm der chemische Umsatz nach der Gleichung

$$Zn + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2Hg + ZnSO_4$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **42.** 50 (1903).
[2]) Ibid. **33.** 415 (1900).

vollständig, d. h. bis zum Aufbrauch einer Phase im einen oder anderen Sinne und zwar in der Weise vor sich, dass während der Reaktion keine Phase ihre Zusammensetzung ändert; wir treffen somit alle die Kriterien an, welche dem vollständigen Gleichgewichte eigentümlich waren[1]).

Ganz anders liegt die Sache, sobald nur vier Phasen im Elemente vorhanden sind, also etwa eines der beiden festen Salze verschwunden ist; dann wird sich, während das Element Strom liefert, die Zusammensetzung der Lösung und somit auch die Kraft des Elementes ändern. Das Auftreten von Phasen variabler Zusammensetzung charakterisierte uns aber das unvollständige Gleichgewicht.

Die Eigentümlichkeit, welche die galvanischen Elemente vor den sonstigen chemischen Systemen auszeichnet, besteht darin, dass es einer leitenden Verbindung der beiden Metalle bedarf, um die Reaktion zu ermöglichen; wir können ein ungeschlossenes Clark-Element beliebig lange aufbewahren, ohne einen chemischen Umsatz konstatieren zu können, aber wir dürfen daraus nicht schliessen, dass es ein im Gleichgewichte befindliches System repräsentiert, ebensowenig wie dieser Schluss im analogen Falle eines Knallgasgemisches (S. 659) berechtigt war. Bei einem offenen Elemente ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn auch nicht absolut, so doch praktisch genommen verschwindend, und erst durch die leitende Verbindung seiner beiden Pole erhält sie einen messbaren Wert, welchen wir durch Aenderung des Widerstandes im Stromkreise beliebig variieren können und welcher direkt der Stromintensität entspricht; denn nach Faradays Gesetz ist ja Stromintensität und chemischer Umsatz direkt proportional. Von einem Gleichgewichte können wir also nur sprechen, wenn wir eine leitende Verbindung der beiden Pole herstellen und die Spannungsdifferenz auf irgend eine Weise mittels einer elektromotorischen Gegenkraft kompensieren; diese elektromotorische Gegenkraft ist vollkommen analog dem Gegendrucke, den wir z. B. festem Salmiak gegenüber anwenden müssen, um seine völlige Sublimation und den damit verbundenen Zerfall in seine beiden Dissoziationsprodukte zu verhüten.

VIII. Kapitel.

Elektrochemie III. Osmotische Theorie.

Mechanismus der Stromerzeugung in Lösungen. Die bisher angestellten Betrachtungen beruhten wesentlich auf thermodynamischer Grundlage; es liegt in der Natur dieser Forschungsmethode, dass sie, vorsichtig angewandt, zwar unzweifelhaft richtige, aber keine anschaulichen Ergebnisse liefert. Insbesondere ist der Mechanismus der gal-

[1]) Für Normalelemente sind offenbar Elemente mit $n + 1$ Phasen am günstigsten; ferner ist es wünschenswert, dass E und q möglichst wenig verschieden sind, um kleinen Temperatureinfluss zu haben.

vanischen Stromerzeugung vorderhand gänzlich ausserhalb unserer Betrachtungen geblieben. Es zeigt sich nun, dass die neueren Anschauungen der Ionentheorie uns auch hier einen wesentlichen Schritt weiter zu führen im stande sind; es möge daher dies Kapitel der Darstellung einer spezielleren Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen gewidmet sein, die ich 1888 bis 1889 entwickelt habe und die gegenwärtig ziemlich allgemein angenommen zu sein scheint.

Bereits S. 366 gelangten wir zu der Anschauung, dass bei der Berührung zweier verschieden konzentrierter Lösungen eines Elektrolyten dadurch eine elektromotorische Kraft zwischen ihnen wirksam wird, dass das eine Ion dem anderen voranzueilen strebt; auf diesem Wege ergab sich zum ersten Male eine mechanische Erklärung der Potentialdifferenz zweier Stoffe und die Berechnung ihrer Grösse in absolutem Maasse. Lösen wir die S. 367 aufgestellte Differentialgleichung

$$dS = -Uqdz\left(\frac{dp}{dx} + \eta\frac{dP}{dx}\right) = -Vqdz\left(\frac{dp}{dx} - \eta\frac{dP}{dx}\right)$$

nach $\frac{dP}{dx}$ auf, so folgt

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{U-V}{U+V}\frac{1}{\eta}\frac{dp}{dx}$$

oder mit Berücksichtigung von Gl. (2) S. 368

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{u-v}{u+v}\frac{1}{\eta}\frac{dp}{dx}.$$

Setzen wir den osmotischen Druck

$$p = \eta RT$$

und integrieren, so wird

$$P_1 - P_2 = \frac{u-v}{u+v} RT ln \frac{\eta_2}{\eta_1}, \quad \ldots\ldots \quad (I)$$

wo also $P_1 - P_2$ die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen des gleichen aus zwei einwertigen Ionen bestehenden, als völlig dissoziiert angenommenen Elektrolyten bedeutet, welche die Konzentrationen η_1 und η_2 besitzen.

Die obenstehende Formel lässt sich auch auf thermodynamischem Wege in folgender Weise ableiten, wie ich (Zeitschr. physik. Chem. 4. 129, 1889) gezeigt habe. Schicken wir die Elektrizitätsmenge F durch die Berührungsstelle der beiden Lösungen etwa in der Richtung von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung, so wandern $\frac{u}{u+v}$ Grammäquivalente Kationen in der gleichen Richtung, $\frac{v}{u+v}$ Grammäquivalente Anionen aber in der entgegengesetzten. Da hierbei die Kationen von der Konzentration η_1 auf die Konzentration η_2 gelangen, so vermögen sie hierbei nach S. 56 die Ausdehnungsarbeit $\frac{u}{u+v} RT ln \frac{\eta_1}{\eta_2}$ zu leisten, während umgekehrt die Anionen einer Zufuhr von Arbeit im Betrage

$\frac{v}{u+v} RT ln \frac{\eta_1}{\eta_2}$ bedürfen; in Summa wird also bei dem Vorgange die Arbeit

$$A = \frac{u-v}{u+v} RT ln \frac{\eta_1}{\eta_2}$$

geleistet, welcher Ausdruck gleich der elektromotorischen Kraft $P_2 - P_1$ ist. Ist $\eta_1 > \eta_2$ und $u > v$, so wird $A > 0$, d. h. es wirkt eine elektromotorische Kraft, die einen Strom von der konzentrierten zur verdünnten Lösung zu erzeugen sucht. — Bei unvollständig dissoziierten Lösungen sind für η die Ionenkonzentrationen einzusetzen.

In ganz ähnlicher Weise[1]) lässt sich auch die Potentialdifferenz rein mechanisch erklären, die sich bei Berührung der Lösungen zweier verschiedener Elektrolyte ausbilden wird. Bringen wir z. B. eine Lösung von Chlorwasserstoff und eine Lösung von Bromlithium miteinander in Berührung, so werden einerseits aus der ersten in die zweite mehr Wasserstoffionen als Chlorionen hineindiffundieren und so eine positive Ladung der zweiten bewirken; anderseits werden aus der zweiten Lösung in die erste wegen der grösseren Beweglichkeit des Broms mehr Bromionen als Lithiumionen hineindiffundieren, wodurch die positive Ladung der zweiten Lösung noch gesteigert wird. Auch diese elektromotorischen Kräfte lassen sich aus den Gasgesetzen und Ionenbeweglichkeiten im absoluten Maasse berechnen, wofür Planck[2]) die Formeln durch Integration der von mir gegebenen allgemeinen Gleichungen entwickelt hat. Es ist so allgemein das Problem gelöst, die elektromotorischen Kräfte beliebiger Flüssigkeitsketten, wenn nur verdünnte Lösungen zur Anwendung kommen, aus den Gasgesetzen und Ionenbeweglichkeiten theoretisch zu berechnen und den Mechanismus, nach welchem diese Ketten den Strom liefern, bis in alle Einzelheiten zu durchschauen.

Die elektromotorischen Kräfte zwischen verschiedenen Lösungen sind übrigens fast immer klein und zählen in der Regel nur nach hundertstel oder tausendstel Volt, doch dürfen sie natürlich bei exakten Rechnungen nicht vernachlässigt werden, umso weniger, als sie sich in speziellen Fällen fast stets mit genügender Genauigkeit schätzen lassen. Operiert man mit verdünnten Lösungen, so gibt es ein sehr einfaches Mittel, sie so gut wie völlig zum Verschwinden zu bringen, indem man als Lösungsmittel nicht reines Wasser, sondern eine Lösung eines geeigneten indifferenten Elektrolyten zur Anwendung bringt (vgl. S. 706). Unter diesen Umständen erfolgt die Stromleitung so gut wie völlig durch den indifferenten Elektrolyten, und es wird daher in der Lösung keine merkliche osmotische Arbeit geleistet, d. h. die Potentialdifferenz in ihr ist zum Verschwinden gebracht.

Die Gaskonstante R finden wir auf folgendem Wege in elektrochemischem Maasssystem ausgedrückt. Es ist

---

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **2.** 613, **4.** 129 (1889); Wied. Ann. **45.** 360 (1892).

[2]) Wied. Ann. **40.** 561 (1890).

$$p = \eta RT = \eta \frac{p_0}{273} T,$$

wenn wir unter p_0 den osmotischen Druck in einem Raume von der Konzentration eins verstehen. Drücken wir die Konzentration in Molen pro ccm aus, so wird (S. 43).

$$p_0 = 22420 \text{ Atm.} = 22420 \,.\, 1033{,}3 \,.\, 981 \text{ abs. Einh.}$$

Nun ist aber die Elektrizitätsmenge eins im absoluten Maass an $1{,}035 \,.\, 10^{-4}$ Mole eines einwertigen Ions gebunden; somit wird, wenn wir die Einheit der Konzentration entsprechend $1{,}035 \,.\, 10^{-4}$ wählen,

$$p_0 = 22420 \,.\, 1033{,}3 \,.\, 981 \,.\, 1{,}035 \,.\, 10^{-4}$$

und demgemäss, wie schon S. 696 gefunden

$$R = 0{,}861 \,.\, 10^4 \text{ abs. Einh.};$$

um die Potentialdifferenzen aber in Volt ausgedrückt zu erhalten, müssen wir den vorstehenden Wert noch mit 10^{-8} multiplizieren und somit wird

$$R = 0{,}861 \,.\, 10^{-4}.$$

Es wird also

$$RT ln \frac{c_1}{c_2} = 0{,}861 \,.\, 10^{-4} T ln \frac{c_1}{c_2} = 0{,}0001983 \, T \log^{10} \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt.}$$

Setzen wir $T = 273 + 18$, so wird

$$RT ln \frac{c_1}{c_2} = 0{,}0577 \log^{10} \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt.}$$

Die Auflösung von Metallen. Um uns auch über die Wirksamkeit der galvanischen Elemente Rechenschaft zu geben, wollen wir den stromerzeugenden Vorgang, als welchen wir offenbar in erster Linie die Auflösung bezw. Ausfällung des Metalls der Elektroden anzusehen haben, einer näheren Betrachtung unterwerfen, welche uns sofort zu folgender Erkenntnis führt: Die Metalle sind dadurch ausgezeichnet, dass sie nicht anders als positiv geladen, d. h. in Gestalt positiver Ionen, in Lösung zu gehen im stande sind; sei es, dass wir z. B. durch Elektrolyse der Lösung eines Nitrates als Anode dienendes Silber in Silbernitrat überführen, sei es, dass wir Zink durch blosses Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure in Zinksulfat verwandeln, unter allen Umständen treten die Ionen des Metalles in Lösung, woselbst sie entweder in Freiheit bleiben oder mit dem negativen Ion des in der Lösung enthaltenen Salzes zu elektrisch neutralen Molekülen sich vereinigen.

Hierdurch erscheint der Vorgang der Auflösung von Metallen in einem ganz besonderen Lichte; wir sehen, dass bei diesem chemischen Prozesse Kräfte elektrischer Natur eine hervorragende Rolle spielen, und in der Tat gelingt es, aus obiger Auffassung die elektro-

motorische Wirksamkeit der Metalle einfach und ungezwungen zu erklären, wenn wir die Anschauungen zu Hilfe nehmen, welche wir uns über den Vorgang der Auflösung überhaupt gebildet haben (S. 147 und 471).

Wir werden hiernach einem Metalle dem Wasser gegenüber eine gewisse Lösungstension zuzuschreiben haben, wie sie ja jeder Stoff einem beliebigen Lösungsmittel gegenüber besitzen muss, und wir verstehen wie früher darunter die Expansivkraft, welche die Moleküle des Stoffes in die Lösung hineinzubefördern sucht. Dieser Expansivkraft wird bei elektrisch neutralen Molekülen durch den osmotischen Druck der gesättigten Lösung das Gleichgewicht gehalten; bei den Metallen aber tritt als ein charakteristisches Merkmal der Umstand hinzu, dass die Moleküle, welche sich vermöge ihrer Lösungstension zur Auflösung zu bringen suchen, positiv elektrisch geladen sind. Man bezeichnet ihre Lösungstension daher passend als „elektrolytische".

Es lassen sich nun leicht die Vorgänge übersehen, welche sich beim Eintauchen eines Metalls in reines Wasser oder in eine beliebige Lösung abspielen werden. Betrachten wir zunächst den Fall, dass in der Lösung die Ionen des betreffenden Metalles gar nicht oder nur in minimaler Menge vorhanden sind; dann wird, getrieben von der Lösungstension des Metalles, eine Anzahl Ionen in Lösung gehen und die unmittelbare Folge hiervon ist, dass die Lösung sich +, das Metall selber aber — elektrisch ladet. Diese elektrischen Ladungen liefern aber (ähnlich wie wir es bei der Betrachtung der Diffusion von Elektrolyten S. 366 sahen), eine Kraftkomponente, welche einerseits dem weiteren Uebertritt von metallischen Ionen entgegenwirkt und anderseits die in der Lösung befindlichen positiven Ionen aus der Lösung heraus in das Metall hineinzutreiben sucht. Diese Kraft wird wegen der ungeheuren elektrostatischen Kapazität der Ionen einen ausserordentlich hohen Wert erlangen, noch ehe wägbare Mengen in Lösung gegangen sind.

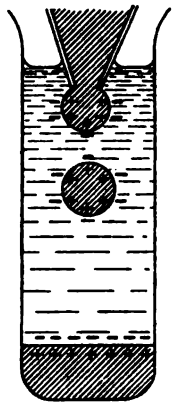
Es kann nun zweierlei passieren: Entweder wird durch die elektrostatischen Ladungen die Wirkung der Lösungstension des Metalles gerade kompensiert und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein; in diesem Falle werden weder weitere Mengen des Metalles in Lösung gehen noch positive Ionen aus der Lösung herausgetrieben werden. Dies geschieht z. B. beim Eintauchen von Silber in Salzlösungen; man darf aus der Tatsache, dass Silber unter diesen Verhältnissen sich nicht auflöst, nicht etwa schliessen, dass die Lösungstension dieses Metalles keinen merklichen Wert besitzt; es wäre vielmehr wohl denkbar, dass sie nach Tausenden von Atmosphären zählte, dass sie aber in ihrer Wirkung durch die elektrostatische Ladung der Lösung, welche sich bei der Berührung mit dem Metalle herstellen muss, kompensiert wird.

Oder aber es erreichen infolge der Grösse der Lösungstension die elektrostatischen Ladungen einen solchen Betrag, dass anderweitige

positive Ionen, welche in der Lösung enthalten sind, aus der Lösung zum Metalle getrieben werden; diesen Fall beobachten wir beim Ausfällen eines Metalles durch ein zweites, z. B. beim Eintauchen von Eisen in die Lösung eines Kupfersalzes, woselbst die Eisenionen in die Lösung hineintreten und die elektrisch äquivalente Menge von Kupferionen, getrieben von der elektrostatischen Abstossung der Lösung und der elektrostatischen Anziehung des Metalles, auf letzterem sich niederschlagen, und wir finden ihn ferner bei der Wasserstoffentwicklung (s. w. u.).

Die vorstehenden Betrachtungen haben in neuerer Zeit eine sehr auffallende experimentelle Bestätigung durch die Versuche von W. Palmaer (Zeitschr. physik. Chem. **25**. 265, 1898) gefunden. Wenn, wie in Fig. 35 gezeichnet, Quecksilber in eine Lösung, die nur wenig Quecksilberionen enthält, hineintropft, so werden sich auf jeden Tropfen Merkuroionen niederschlagen, weil Quecksilber, als ein edles Metall, eine äusserst geringe Lösungstension besitzt. Wenn die Tropfen sich unten mit dem dort befindlichen Quecksilber vereinigen, so verschwindet ihre Ladung, d. h. sie geben Merkuroionen daselbst an die Lösung wieder ab. Wir erkennen also, dass dort, wo fortwährend neue Quecksilberoberflächen sich bilden, d. h. an der Ausflussöffnung des Quecksilbertrichters, die Lösung an Quecksilbersalz ärmer wird, während dort, wo die Vereinigung der Quecksilbertropfen und daher ein Verschwinden von Berührungsflächen von Quecksilber und Elektrolyt stattfindet, die Lösung umgekehrt an Quecksilbersalz sich bereichert. Man hatte schon lange beobachtet, dass zwischen tropfendem und ruhendem Quecksilber Potentialdifferenzen auftreten; ich zeigte dann (vgl. mein Referat über Berührungselektrizität, Beilage zu Wied. Ann. 1896, Heft Nr. 8), dass es sich hier im Sinne der dargelegten Betrachtungsweise offenbar um eine Konzentrationskette (s. w. u.) handelt, und Palmaer gelang auch der experimentelle Nachweis, dass tatsächlich Konzentrationsänderungen im erwarteten Sinne eintreten, und zwar konnte er dieselben zunächst durch Messungen der Potentialdifferenz kleiner eingeführter Quecksilberelektroden, dann jedoch auch (ibid. **28**. 257, 1899) auf rein chemischem Wege mit völliger Sicherheit nachweisen.

Fig. 35.



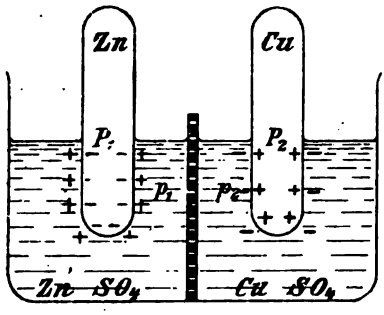
Theorie der galvanischen Stromerzeugung. Die im vorstehenden Abschnitt mitgeteilten Betrachtungen führen unmittelbar zu einem Einblick in die galvanische Stromerzeugung der elektromotorisch wirksamen Systeme, welche mit Anwendung von Metallen kombiniert sind. Wir wollen, um die Ideen zu fixieren, an ein spezielles Beispiel, nämlich das Daniellelement, anknüpfen.

Es tauche, wie in Fig. 36 gezeichnet, ein Zinkstab in die Lösung eines Zinksalzes (z. B. $ZnSO_4$) und ein Kupferstab in die Lösung eines Kupfersalzes ($CuSO_4$); dann wird das Zink vermöge seiner grossen Lösungstension eine Anzahl positiver Ionen in die Lösung entsenden, während umgekehrt, vorausgesetzt, dass der osmotische Druck p_2 der Kupferionen hinreichend gross ist, auf dem Kupferstabe sich Kupferionen niederschlagen und damit das Kupfer positiv laden werden.

Wenn das Element ungeschlossen ist, so werden weder Zinkionen

noch Kupferionen in die Lösung übergehen können, weil der elektrolytischen Lösungstension dieser Metalle durch die entgegengesetzten Ladungen, welche sie und die Lösung durch Uebertritt von Ionen (in unwägbaren Mengen) empfangen haben, das Gleichgewicht gehalten wird, und es ist somit ein chemischer Umsatz im Elemente ausgeschlossen. Dies ändert sich aber, sobald die beiden Pole des Elementes in leitende Verbindung gesetzt werden; dann wird die Reaktion vor sich gehen können, weil hierdurch ein Ausgleich der elektrischen Ladungen, die mit der Auflösung, bezw. Ausfällung der Metalle verbunden sind, ermöglicht wird, und zwar wird die Reaktion in dem Sinne sich abspielen, dass das Metall mit der grösseren Lösungstension seine Ionen in die Lösung hineinbefördert und das Metall mit der kleineren Lösungstension umgekehrt aus der Lösung ausfällt. Beim Daniellelement löst sich dementsprechend das Zink auf und die äquivalente Menge Kupfer wird aus der Lösung abgeschieden, indem die Kraft, welche die Zinkionen in die Lösung hineinzubringen strebt, grösser ist als diejenige, welche das Kupfer in Lösung zu bringen sucht. Der Uebertritt des Zinks in die Lösung und die Ausfällung des Kupfers hat aber als notwendige Folge eine Bewegung der positiven Elektrizität im äusseren Schliessungskreise vom Kupfer zum Zinke, d. h. die Entstehung eines galvanischen Stromes in der erwähnten Richtung.

Fig. 36.



Wir sahen oben, dass der osmotische Druck der Ionen eines Metalles seiner Lösungstension entgegenwirkt; die Kraft, welche die Zinkionen in die Lösung bringt, wird also umso geringer sein, je grösser die Konzentration der Zinksulfatlösung ist, und ebenso wird die Kraft, welche die Kupferionen zur Abscheidung bringt, umso grösser, je stärker man die Konzentration des Kupfersulfats wählt. Die elektromotorische Kraft des Daniellelementes wird also wachsen, wenn man die Zinksulfatlösung, und abnehmen, wenn man die Kupfersulfatlösung verdünnt, was die Erfahrung vollkommen bestätigt.

Aus den weiter unten abgeleiteten Formeln ergibt sich die Kraft des Daniellelements zu

$$E = \frac{RT}{2}\left(ln\,\frac{P_1}{p_1} - ln\,\frac{P_2}{p_2}\right);$$

dabei ist von der sehr kleinen Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Elektrolyte abgesehen.

Konzentrationsketten. Die obigen Betrachtungen führen nun sofort zu einem sehr einfachen Ausdrucke für die Potentialdifferenz zwischen einem Metalle und einer Lösung, welche eine mehr oder

weniger grosse Menge von Ionen des betreffenden Metalles enthalten möge. Es sei A die Arbeit, die bei der Auflösung eines elektrochemischen Grammäquivalents des Elektrodenmetalles im betreffenden Elektrolyten geleistet werden möge, wenn der osmotische Druck der einwertigen Ionen des Metalles p beträgt; dann ist offenbar

$$A = E,$$

wenn E die gesuchte Potentialdifferenz bedeutet. Lassen wir p in $p + dp$ übergehen, so wird sich A in $A + dA$ und entsprechend E in $E + dE$ verwandeln. Lassen wir nunmehr ein elektrochemisches Grammäquivalent sich auflösen, so ist dA einfach gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn wir das elektrochemische Grammäquivalent vom Drucke $p + dp$ auf den Druck p bringen. Diese beträgt aber $p \,.\, dv$ (v gleich Volumen, welches das elektrochemische Grammäquivalent in der Lösung einnimmt), somit wird

$$dE = dA = p \,.\, dv = - RT \frac{dp}{p}$$

oder integriert

$$E = - RT ln p + \text{const.}$$

oder umgeformt

$$E = RT ln \frac{P}{p}.$$

In dieser Gleichung wird offenbar $E = 0$, wenn $P = p$ ist, und es bedeutet somit P einfach die elektrolytische Lösungstension des betreffenden Metalles. Anstatt mit p rechnen wir lieber mit der damit proportionalen Ionenkonzentration c, und es wird

$$E = RT ln \frac{C}{c}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad \text{(II)}$$

worin also C die Konzentration ist, die zum osmotischen Drucke P gehört. Wir wollen im folgenden auch C schlechthin als Lösungstension bezeichnen.

Die Gleichung

$$A = E = \text{konst.} - RT ln c$$

ergibt sich übrigens auch sofort aus der Theorie des thermodynamischen Potentials nach S. 651.

Handelt es sich nicht um die Auflösung eines einwertigen Ions, sondern eines n-wertigen, so wird

$$dA = - \frac{RT}{n} \,.\, \frac{dp}{p}$$

und entsprechend

$$E = \frac{RT}{n} \,.\, ln \frac{C}{c}.$$

Die obigen, von mir im Jahre 1889 abgeleiteten Gleichungen

enthalten sowohl die Theorie der galvanischen Stromerzeugung wie auch die der galvanischen Polarisation.

Wir wollen nunmehr den Fall betrachten, dass zwei gleiche Elektroden eines einwertigen Metalles eintauchen in zwei verschieden konzentrierte Lösungen eines aus dem betreffenden Metalle gebildeten Salzes; dann haben wir eine Konzentrationskette, z. B. nach dem Schema

$$\mathrm{Ag} \;\Big|\; \underset{c_1}{\mathrm{AgNO_3}} \;\Big|\; \underset{c_2}{\mathrm{AgNO_3}} \;\Big|\; \mathrm{Ag}.$$

In dieser galvanischen Kombination haben wir drei Berührungsstellen verschiedener Leiter und entsprechend auch drei Potentialdifferenzen, die wir einzeln berechnen können, und deren Summe die Gesamtkraft der Kette ergibt. An der einen Berührungsstelle Metall — Elektrolyt haben wir die Kraft $RTln\,\frac{C}{c_1}$, an der Berührungsstelle der beiden verschiedenen Lösungen nach S. 699 $\frac{u-v}{u+v}\,RTln\,\frac{c_1}{c_2}$. An der anderen Berührungsstelle Metall — Elektrolyt die Kraft $RTln\,\frac{C}{c_2}$, somit wird die Gesamtkraft der Kette

$$E = RTln\,\frac{C}{c_1} + \frac{u-v}{u+v}\,RTln\,\frac{c_1}{c_2} - RTln\,\frac{C}{c_2} = -\,\frac{2v}{u+v}\,RTln\,\frac{c_1}{c_2}.$$

Beträgt z. B. $c_1 = 0{,}1$, $c_2 = 0{,}01$ Mole pro Liter, so wird bei Zimmertemperatur nach S. 701

$$E = 2\,.\,0{,}522\,.\,0{,}0577 = 0{,}0604 \text{ Volt}$$

$\left(\frac{v}{u+v} = 0{,}522 \text{ nach S. } 364\right)$; der Versuch ergab 0,055 Volt, also einen etwas kleineren Wert. Beachten wir aber, dass die elektrolytische Dissoziation in den benutzten Lösungen nicht vollständig war, so berechnet sich 0,057, also in hinreichender Uebereinstimmung mit dem Experiment. — Lassen wir zwei Metallelektroden in die gleiche Lösung eines indifferenten Elektrolyten eintauchen, und setzen der Lösung um die eine Elektrode eine geringe Menge Ionen des Elektrodenmetalles bis zur Konzentration c_1, der Lösung um die zweite Elektrode Ionen bis zur Konzentration c_2 zu, so wird, wenn c_1 und c_2 klein sind im Vergleiche zur Konzentration des angewandten indifferenten Elektrolyten, die Kraft an den Berührungsstellen der beiden Elektrolyte zum Verschwinden gebracht; denn da die Stromleitung unter diesen Umständen fast ausschliesslich durch den indifferenten Elektrolyten erfolgt, so wird so gut wie keine osmotische Arbeit im Elektrolyten geleistet, und für Konzentrationsketten nach diesem Typus gilt demgemäss die einfache Formel

$$E = \frac{RT}{n}\,ln\,\frac{c_2}{c_1}.$$

Die elektromotorische Kraft derartiger Ketten kann unter Umständen sogar sehr beträchtlich werden, wenn wir nämlich eine der Konzentrationen (c_1 oder c_2) ausserordentlich klein machen; so ist die elektromotorische Kraft der Kette

$$Ag \mid 0{,}1\ AgNO_3 \mid 1{,}0\ KCl \mid AgCl \mid Ag$$

zu 0,51 Volt bestimmt worden; die verhältnismässig hohe elektromotorische Kraft dieser Kette mit zwei gleichen metallischen Elektroden erklärt sich eben daraus, dass der osmotische Druck der Silberionen in der Lösung von Silbernitrat recht beträchtlich, in der mit aufgeschwemmtem Chlorsilber versehenen Lösung von Chlorkalium wegen der geringen Löslichkeit des Chlorsilbers, die überdies noch sehr stark durch die Chlorionen heruntergedrückt ist, hingegen äusserst minimal ist. Wir können diese Anschauung sogar quantitativ bestätigen; c_1 beträgt 0,1 g-Ion pro Liter, da die Lösung von Silbernitrat 0,1 normal war; c_2 würde nach S. 638 bei 20° $1{,}1 \times 10^{-5}$ betragen, wenn kein Chlorkalium zugegen wäre, und da letzteres in normaler Lösung befindlich ist, so sinkt die Löslichkeit nach S. 523 auf $\left(1{,}1 \times 10^{-5}\right)^2 = 1{,}21 \times 10^{-10}$. Somit berechnet sich die elektromotorische Kraft der Kette zu

$$0{,}058\left(9 - \log^{10} 1{,}21\right) = 0{,}52 \text{ Volt},$$

was der direkten Messung (0,51) hinreichend nahe kommt; Berücksichtigung des Umstandes, dass die elektrolytische Dissoziation des KCl und $AgNO_3$ nicht vollständig ist, würde den berechneten Wert noch ein wenig verkleinern[1]).

Handelt es sich um die Auflösung negativer Ionen (wie es z. B. bei einer mit Chlor beladenen Platinelektrode der Fall ist), so tritt ein Zeichenwechsel der Potentialdifferenz ein, und es wird in diesem Falle

$$E = -RT\ln\frac{C_1}{c_1} = RT\ln\frac{c_1}{C_1}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(III)}$$

Bedecken wir Quecksilber mit dem sehr schwer löslichen Quecksilberchlorür, so wird bei Stromdurchgang durch diese Elektrode je nach der Richtung des Stromes entweder Kalomel sich bilden oder reduziert werden, es treten mit anderen Worten entweder Chlorionen aus der Lösung heraus oder in die Lösung hinein. Eine solche Elektrode verhält sich also elektrolytisch gerade so, als ob sie aus einer metallisch leitenden Modifikation des Chlors gefertigt wäre, und es findet demgemäss auf sie unmittelbar die obenstehende Gleichung III Anwendung. Derartige Elektroden, die also aus einem Metalle bestehen, das von einem schwer löslichen Salze dieses Metalles bedeckt ist und die von einer Lösung bespült werden, in der die Konzentration der Anionen c_1 beträgt, haben wir S. 688 als umkehrbare Elektroden zweiter Art bezeichnet, während wir Elektroden, auf welche die Formel II (S. 705) Anwendung findet, umkehrbare Elektroden erster Art nennen. — Dass man übrigens die Elektroden zweiter Art auf solche erster Art zurückführen kann, geht aus der oben mit der Elektrode zweiter Art Ag(AgCl) angestellten Rechnung hervor.

[1]) Vgl. hierzu Goodwin, Zeitschr. physik. Chem. **18.** 577 (1894).

Kombiniert man die Konzentrationskette

Hg | HgCl | Chlorid c_1 | Chlorid c_2 | HgCl | Hg,

so kann man ihre Kraft mit Gleichung I und III genau so berechnen wie S. 706 durchgeführt für Konzentrationsketten aus Elektroden erster Art. Wir finden so

$$E = \frac{2u}{u+v} RT ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Beispielsweise fand ich (Zeitschr. physik. Chem. 4. 161, 1889):

Chlorid	c_1	c_2	E beob.	E ber.
HCl	0,1	0,01	0,0926	0,0939
KCl	0,1	0,01	0,0532	0,0542
LiCl	0,1	0,01	0,0354	0,0336

In der ersten dieser drei Kombinationen addiert sich die an der Grenzfläche der beiden Elektrolyte wirkende Kraft zur Gesamtkraft, in der dritten subtrahiert sie sich von der Gesamtkraft, in der zweiten ist sie fast Null.

Normale und anomale Spannungen. Nach der Gleichung

$$E = \frac{RT}{n} ln \frac{C}{c}$$

ändert sich die Potentialdifferenz Metall | Elektrolyt bei Zimmertemperatur um $\frac{0{,}058}{n}$ Volt, wenn die Konzentration der n-wertigen Ionen des Metalls sich um eine Zehnerpotenz ändert; es sind also die Aenderungen der elektromotorischen Kraft immerhin relativ geringfügig, wenn man mit mittleren Konzentrationen operiert, und selbst wenn die Ionenkonzentration um einige Vielfache variiert, so erfährt die Kraft der betreffenden Kombination meistens nur eine kleine prozentische Aenderung. Anders aber wird die Sache, sobald man die Ionenkonzentration um viele Zehnerpotenzen verkleinert; dann treten natürlich sehr bedeutende Aenderungen der elektromotorischen Kraft auf.

So hat z. B. Silber in den Lösungen eines Silbersalzes mittlerer Konzentration annähernd dieselbe Spannung; beseitigt man aber durch irgend ein Mittel die Silberionen sehr weitgehend aus der Lösung, so erfährt die Spannung eine sehr erhebliche Aenderung. Man kann dies nun auf zweierlei Wegen tun; entweder dadurch, dass man mit einem geeigneten Fällungsmittel (z. B. einem Chloride) die Silberionen in Gestalt eines unlöslichen Salzes ausfällt oder dass man ein Reagens hinzufügt, welches, wie es z. B. Cyankalium tut (vgl. S. 530), mit den Silberionen ein komplexes Salz bildet und dieselben so gleichsam in der Lösung wegfängt. Auf diesen beiden Wegen ist es möglich, die Konzentration der Silberionen ungeheuer stark, d. h. um viele Zehnerpotenzen, herabzusetzen, und dementsprechend findet man, dass Metalle in derartigen Lösungen ganz andere, sogenannte „anomale“ Spannungs-

differenzen zeigen, im Gegensatz zu an ihren Ionen reicheren, woselbst man die „normalen" Spannungen beobachtet.

Taucht man ein Metall in eine Lösung, welche ursprünglich keine Ionen desselben enthielt, so beobachtet man im Gegensatze zu den oben betrachteten Fällen wechselnde und unsichere Spannungen; es gehen eben Spuren des betreffenden Metalles in mehr oder weniger grossen Mengen, je nach Umständen (z. B. unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft), in Lösung, und diesen sozusagen zufällig gelösten Mengen entsprechen natürlich ganz zufällige Spannungsdifferenzen.

Als Beispiel, wie stark durch Ausfällung die Spannung eines Metalles gegen den Elektrolyten geändert werden kann, haben wir bereits S. 707 eine Konzentrationskette mit Silberelektroden von ungewöhnlich hoher elektromotorischer Kraft betrachtet. — Fügt man zum Kupfer im Daniellelemente eine hinreichend konzentrierte Cyankaliumlösung, so werden die Kupferionen so weitgehend addiert, dass die elektromotorische Kraft der Kombination ihr Zeichen wechselt, d. h. in einer solchen Kombination geht Kupfer in Lösung und reduziert das Zink. — Eine Reihe weiterer solcher Beispiele findet man bei Hittorf (Zeitschr. physik. Chem. **10.** 593, 1892), der zuerst derartige Fälle eingehender untersucht hat, und bei Ostwald (Lehrbuch der allg. Chem. II. Aufl. Bd. II), der an der Hand meiner Formel die Erklärung dieser Anomalie der elektromotorischen Kräfte gegeben hat.

Gasketten. Platin mit Wasserstoff beladen verhält sich elektrolytisch wie eine aus metallisch leitendem Wasserstoff gefertigte Elektrode, Platin mit Sauerstoff beladen wie eine aus metallisch leitendem Sauerstoff gefertigte Elektrode. Eingetaucht in die Lösung eines Elektrolyts haben wir also eine galvanische Kombination von der elektromotorischen Kraft

$$E = RT\ln\frac{C}{c} + \frac{RT}{2}\ln\frac{C_1}{c_1} = \frac{RT}{2}\ln\frac{C^2 \cdot C_1}{c^2 \cdot c_1};$$

darin sind C und C_1 die Lösungstensionen der beiden Elektroden, c und c_1 die Konzentrationen der Wasserstoffionen und doppelt geladenen Sauerstoffionen. Da in verdünnten wässerigen Lösungen

$$c^2 \cdot c_1 = \text{konst.}$$

ist, so ist E von der Natur der gelösten Stoffe unabhängig; bei Zimmertemperatur beträgt dieser für elektrochemische Rechnungen sehr wichtige Wert 1,08 Volt.

Die Spannung einer Wasserstoffelektrode ist in sauren und alkalischen Lösungen sehr verschieden (ca. um 0,8 Volt), weil die Konzentration der Wasserstoffionen in beiden Fällen nach S. 503 ungeheuer verschiedene Werte besitzt, und dasselbe gilt natürlich von Sauerstoffelektroden.

In ähnlicher Weise lässt sich die Theorie aller Gasketten, die als Elektrolyt verdünnte Lösungen enthalten, mit Hilfe der osmotischen Theorie behandeln. — Zu beachten ist jedoch, dass die Lösungstension einer mit Gas beladenen Elektrode von der Grösse der Sättigung des Gases in der Elektrode abhängt, und zwar wächst natürlich die Lösungstension mit der Konzentration des gelösten Gases.

Oxydations- und Reduktionsketten. In chemischer Hinsicht ist ein Oxydationsmittel dadurch charakterisiert, dass es Sauerstoff, ein Reduktionsmittel dadurch, dass es Wasserstoff abzuspalten vermag. In einzelnen Fällen steigert sich diese Fähigkeit bis zur sichtbaren Gasentwicklung; Wasserstoffsuperoxyd entwickelt an Platinoberflächen stürmisch Sauerstoff, Chromosalzlösungen Wasserstoff etc. Offenbar ist die oxydierende oder reduzierende Kraft umso grösser, mit je grösserem Drucke die Gasentwicklung sich vollziehen kann.

Bringen wir daher Platinelektroden in Lösungen, die ein Oxydations- oder Reduktionsmittel enthalten, so werden sie mit Sauerstoff bezw. Wasserstoff beladen; kombinieren wir ein Element nach dem Schema

Pt | Oxydationsmittel | indifferente Lösung | Reduktionsmittel | Pt,

so haben wir eine Knallgaskette, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Sauerstoff- bezw. Wasserstoffbeladung je nach der Natur des Oxydations- bezw. Reduktionsmittels grösser oder kleiner sein kann, als wenn die Beladung durch Sauerstoff oder Wasserstoff von Atmosphärendruck, wie in der gewöhnlichen Knallgaskette, direkt erfolgt. Es werden mit anderen Worten die Werte C_1 und C in den Formeln des vorigen Abschnitts von der Natur der betreffenden Reagentien abhängen.

Hieraus ergibt sich, dass (bei konstant bleibender Beladung des Platins) die Potentialdifferenz jeder Elektrode gegen die Lösung von der Konzentration der Wasserstoff- bezw. Hydroxylionen abhängt und dass, wenn mehrere Oxydationsmittel gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind, für die Potentialdifferenz das stärkere, d. h. dasjenige massgebend sein wird, das die Elektrode stärker mit Sauerstoff belädt. Das gleiche gilt natürlich von den Reduktionsmitteln.

Wenn ein Oxydationsmittel und ein Reduktionsmittel gleichzeitig in einer Lösung vorhanden sind, so findet häufig, aber keineswegs immer, eine chemische Einwirkung statt; dieselbe muss aber stattfinden, sobald Platin in die Lösung gebracht wird und die Gasbeladung genügende Beträge annimmt, weil in Platin okkludierter Sauerstoff und Wasserstoff äusserst heftig reagieren.

Um die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Konzentration der betreffenden Reagentien berechnen zu können, ist in jedem einzelnen Falle die Reaktionsgleichung für die Entwicklung von Sauerstoff oder Wasserstoff aufzustellen. Ferrosulfat z. B. belädt Platin nach der Gleichung

$$\overset{++}{\mathrm{Fe}} + \overset{+}{\mathrm{H}} = \overset{+++}{\mathrm{Fe}} + \tfrac{1}{2}\mathrm{H}_2;$$

es ist also die Wasserstoffbeladung der Konzentration der Ferro- und der Wasserstoffionen direkt und derjenigen der Ferriionen umgekehrt proportional. Vgl. hierzu die an interessanten Beobachtungen reiche Arbeit von Peters, Zeitschr. physik. Chem. **26.** 193 (1898). — Die von Bancroft (ibid. **10.** 387, 1892) erbrachten Zahlen sind, wie spätere Messungen gezeigt haben, mit Vorsicht aufzunehmen (vgl. z. B. ibid. **26.** 215). — Vgl. ferner die originelle Studie „Oxydations- und Reduktionsketten" von K. Ochs, Dissertation. Basel 1895. — Dass die Messung der elektromotorischen Kraft gleichzeitig die oxydierende bezw. redu-

zierende Wirkung der betreffenden Reagentien misst, hat zuerst Ostwald betont; vgl. darüber Allg. Chem. 2. Aufl. II S. 883 ff. Leipzig 1893.

Theorie der Elektrolyse. Betrachten wir einen elektrolytischen Trog mit zwei unangreifbaren Elektroden, so werden sich bei der Elektrolyse an der Kathode die Kationen, an der Anode die Anionen abscheiden müssen; bezeichnen wir die elektromotorische Kraft, deren wir zum ersteren Vorgange bedürfen, mit ε_1, für den zweiten Vorgang mit ε_2, so ergibt sich die Gegenkraft der Polarisation

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2.$$

Nun wird sich das Kation umso leichter an der Kathode abscheiden, je höher seine Konzentration ist, und umso schwieriger, je verdünnter es ist; an der Hand ganz entsprechender Betrachtungen, wie wir sie S. 705 angestellt haben, finden wir

$$\varepsilon_1 = \frac{RT}{n} ln \frac{C_1}{c_1}$$

und

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{n} ln \frac{C_2}{c_2}.$$

Haben wir nun aber verschiedene Arten von Kationen und Anionen gleichzeitig in Lösung, ein Fall, der immer eintritt, wenn wir mit wässerigen Lösungen operieren, in denen neben den Ionen des gelösten Stoffes auch die Ionen des Wassers vorhanden sind, so wird die Elektrolyse dann von statten gehen können, wenn die elektromotorische Kraft E, die man hier passend als Zersetzungsspannung bezeichnet, gross genug geworden ist, um eine der vorhandenen Kationarten und eine der vorhandenen Anionarten abzuscheiden. Auf diesen Punkt nachdrücklich hingewiesen, ihn im Anschluss an ältere Versuche von Helmholtz, Berthelot u. a. experimentell eingehend durchgearbeitet zu haben, das ist das grosse Verdienst, das sich Le Blanc[1]) um die Theorie der elektrolytischen Zersetzung erworben hat. Le Blanc zeigte also, dass die von mir für die galvanische Stromerzeugung eingeführten Begriffe und Formeln ohne weiteres auch auf das umgekehrte Phänomen, die Elektrolyse, zu übertragen sind, und legte damit den Grund zur osmotischen Theorie der Elektrolyse. Dieser Forscher hat auch gleichzeitig mannigfache wichtige Anwendungen seines Satzes gemacht.

So war es denn z. B. möglich[2]), durch die Anwendung verschiedener Spannungen eine Methode zur elektrolytischen Trennung verschiedener Metalle zu gründen; nicht die Stromdichte also ist es, die primär für den elektrolytischen Prozess massgebend ist, sondern die Spannung an den Elektroden.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **8.** 299 (1891); **12.** 333 (1892).

[2]) Dies zeigte bereits M. Kiliani (1883); die weitere Ausführung dieses Gedankens übernahm auf Anregung von Le Blanc H. Freudenberg, Zeitschr. physik. Chem. **12.** 97 (1893).

In der nachstehenden Tabelle, die Herr Wilsmore[1]) berechnet hat, sind die Potentialdifferenzen für die wichtigsten Elektroden nach einer kritischen Sichtung der vorhandenen Messungen zusammengestellt:

Zersetzungsspannungen
für normale Konzentrationen.

ε_1 (Kationen)		ε_2 (Anionen)
Mg + 1,482		J — 0,520
Al + 1,276	H = ± 0	Br — 0,993
Mn + 1,075		O — 1,08*
Zn + 0,770		Cl — 1,353
Cd + 0,420		OH — 1,68*
Fe + 0,344		SO_4 — 1,9
Co + 0,232		HSO_4 — 2,6
Ni + 0,228		
Pb + 0,151		
Cu — 0,329		
Hg — 0,753		
Ag — 0,771		

Diese Zahlen (vgl. obige Formeln) beziehen sich auf Normalkonzentration der Ionen; eine Verminderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz erhöht nach unseren früheren Betrachtungen (S. 708) die Werte um $\frac{0{,}058}{n}$ Volt (n = Zahl der Ladungen oder chemischer Wert des Ions). Die Spannung des Wasserstoffs ist Null gesetzt; da wir ja immer Anode und Kathode haben, so kann zu allen obigen Zahlen ein beliebiges, aber gleiches additives Glied hinzugefügt werden, d. h. über einen Wert dürfen wir willkürlich verfügen. Die Werte für O und OH (mit einem * bezeichnet!) beziehen sich auf eine Lösung von normaler Konzentration der Wasserstoffionen. Um O wie auch um OH aus normaler OH-Konzentration abzuscheiden, gebrauchen wir 0,8 Volt weniger, um H aus der gleichen Lösung in Freiheit zu setzen, 0,8 Volt mehr als in saurer Lösung, wie es sich aus der Konzentration der Ionen des Wassers berechnen lässt.

Aus den obigen Zahlen lassen sich eine Reihe wichtiger Schlüsse ziehen. So können wir zunächst die Zersetzungsspannungen aller Ionenkombinationen sofort angeben. Zinkbromid z. B. bedarf zur Zersetzung 0,99 + 0,77 = 1,76 Volt, wenn sich die Ionen daselbst in Normalkonzentration befinden. Die Zersetzung der Salzsäure erfordert 1,353 + 0 = 1,353 Volt u. s. w. Wir ersehen, dass es leicht möglich ist, Silber von Kupfer elektrolytisch zu trennen, weil die Differenz ihrer Lösungstensionen fast 0,5 Volt beträgt; aber auch die elektrolytische Trennung des Jodes vom Brom und des Broms vom Chlor ist gut ausführbar[2]).

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **35**. 291 (1900).
[2]) Vgl. Specketer, Zeitschr. f. Elektrochem. **4**. 589 (1898).

Die elektrolytische Zersetzung von Jodsilber in normaler Lösung würde nach obigen Zahlen nicht nur keine Kraft erfordern, sondern wir würden im Gegenteil bei der Zersetzung 0,26 Volt gewinnen (0,52 — 0,78 = — 0,26). Jodsilber ist ja aber wegen seiner ungeheuer geringen Löslichkeit in Wasser in solchen Konzentrationen nicht zu erhalten, ja wir können aus obigen Zahlen schliessen, dass das bei gewöhnlicher Temperatur stabile Jodsilber äusserst schwerlöslich sein muss, eine Schlussweise, die natürlich leicht zu verallgemeinern ist.

Natürlich ergeben die obigen Zahlen gleichzeitig die elektromotorische Kraft der Elemente, die man aus den betreffenden Elektroden kombinieren kann; so berechnet sich z. B. für das Daniellelement 0,770 + 0,329 = 1,099 Volt.

Ein wichtiger Schritt in dieser Richtung ist durch G. Bodländer (Zeitschr. physik. Chem. 27. 55, 1898) geschehen. Die Zersetzungsspannung der gesättigten Lösung eines Elektrolyts beträgt

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) ln\, c_0,$$

wenn n_1 und n_2 die Wertigkeiten von Anion und Kation und c_0 die Konzentration der gesättigten Lösung bedeuten. Nun ist E aber gleichzeitig die freie Bildungsenergie des festen Salzes, die nach Kap. V. dieses Buches meistens von der Bildungswärme nicht sehr verschieden ist. Setzt man dementsprechend nach S. 684

$$E = \frac{q}{23\,110} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) ln\, c_0,$$

so wird der Wert von c_0 aus den Zersetzungsspannungen obiger Tabelle und aus den thermochemischen Daten berechenbar. In der Tat findet Bodländer in zahlreichen Fällen wenigstens der Grössenordnung nach stimmende Werte der Löslichkeit von Salzen, ein deshalb besonders bemerkenswertes Resultat, weil so zum ersten Male ein Weg zur (wenigstens annähernden) theoretischen Berechnung von Löslichkeiten gezeigt worden ist.

Als ein weiteres Beispiel, das uns zu einigen interessanten Betrachtungen Veranlassung geben wird, wollen wir die Elektrolyse der Schwefelsäure betrachten. Bekanntlich entwickelt sich hier an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff, vorausgesetzt natürlich, dass man mit unangreifbaren Elektroden operiert. Aus der obigen Tabelle schliessen wir, dass eine Elektrolyse erst von statten gehen kann, wenn man eine grössere Spannung als 1,08 Volt anwendet; mit dieser Spannung können an der Kathode die Wasserstoffionen, an der Anode die doppelt geladenen Sauerstoffionen herauselektrolysiert werden; tatsächlich findet man auch, wenn man eine kleine Platinspitze als Kathode und eine grosse platinierte Platinplatte als Anode benutzt, dass sich mit 1,1 Volt an der kleinen Spitze bereits stürmisch Wasserstoff entwickelt, und es kann die Elektrolyse mit dieser Kraft beliebig lange fortgesetzt werden. Wir haben hier also die Umkehr der S. 691 besprochenen Knallgaskette. Stellen wir aber einer grossen, mit Wasserstoff geladenen Platinplatte als Kathode eine kleine Platinspitze als Anode gegenüber, so treten Sauerstoffbläschen daselbst erst bei Kräften über 1,66 Volt auf, d. h. erst wenn der Zersetzungspunkt der Hydroxylionen überschritten ist, und eigentlich stürmisch wird die Elektrolyse

erst bei noch höheren elektromotorischen Kräften, bei denen auch SO_4-Ionen herauselektrolysiert werden können. Die doppelt geladenen Sauerstoffionen sind eben in so geringen Mengen vorhanden, dass eine flotte Elektrolyse mit ihnen nicht möglich ist, im Gegensatze zu den Wasserstoffionen, die ja sehr reichlich in der Lösung vorhanden sind und sich daher in sehr grosser Menge abscheiden können, sobald die hinreichende Spannung vorhanden ist. Günstiger liegt die Sache schon für die Hydroxylionen, deren Konzentration ja sehr viel grösser ist als die der doppelt geladenen Sauerstoffionen, aber damit eine sehr flotte Elektrolyse stattfinden kann, muss die Spannung so gross sein, dass sich sowohl an Kathode wie Anode eine in grösserer Konzentration befindliche Ionengattung abscheiden kann.

Bei der Elektrolyse der Bleisalze beobachtet man, dass an der Kathode Blei, an der Anode Bleisuperoxyd ausfällt. Nach der Auffassung von Liebenow (Zeitschr. für Elektrochemie **2.** S. 420, 1895/96) handelt es sich auch in diesem Falle um eine primäre Elektrolyse, indem nach seiner Anschauung das Bleisalz sich hydrolytisch spaltet im Sinne der Gleichung

$$\overset{++}{Pb} + 2H_2O = \overset{--}{PbO_2} + 4\overset{+}{H}.$$

In der Tat sind Verbindungen wie PbO_2Na_2, PbO_2Ca u. s. w. bekannt. Elektrolysiert man eine Bleisalzlösung bei Gegenwart von Kupfersalz, so scheidet sich an der Kathode anstatt Blei Kupfer ab, weil letzteres Metall eine viel kleinere Zersetzungsspannung hat; an der Anode fällt schliesslich alles Blei in Gestalt von Superoxyd aus (Verfahren von Luckow zur elektrolytischen Bestimmung des Bleis). — Fügt man hingegen zu einem Bleisalz Oxalsäure, so werden ihre negativen Ionen an der Anode leichter herauselektrolysiert als die Bleisuperoxydionen, während an der Kathode sämtliches Blei in metallischer Form ausfällt.

Im Akkumulator fallen bei der Ladung nach der Anschauung von Liebenow primär aus an der Kathode die $\overset{++}{Pb}$-Ionen, an der Anode die $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen. Wenn auch wegen der geringen Löslichkeit des Bleisulfats nur wenig von beiden Ionengattungen in Lösung ist, so findet durch das Bleisulfat der Elektroden eine fortwährende Ergänzung statt. Erst nach Aufbrauch des Bleisulfats wird die Schwefelsäure elektrolysiert, und es tritt an der Kathode Wasserstoff-, an der Anode Sauerstoffentwicklung ein.

Sehr merkwürdig ist ein von Caspari (Zeitschr. physik. Chem. **30.** 89, 1899) studiertes Phänomen, wonach die sichtbare elektrolytische Abscheidung von Wasserstoff an platiniertem Platin zwar mit einer von 0 wenig (0,005 Volt) verschiedenen Spannung erfolgt, bei den anderen Metallen aber teilweise sehr beträchtliche Ueberspannungen erfordert. Es ergab sich für diese Ueberspannung bei

Au 0,02, Pt (blank) 0,09, Ag 0,15, Cu 0,23, Pd 0,48, Sn 0,53, Pb 0,64, Zn 0,70. Hg 0,78 Volt.

Vermöge dieser Ueberspannung entwickelt sich z. B. beim Laden eines Akkumulators an der Kathode nicht Wasserstoff, sondern es findet Bleiabscheidung statt, und erst, wenn das Bleisulfat reduziert ist und die Spannung weiter gesteigert wird, entweicht gasförmiger Wasserstoff. Es liess sich dementsprechend zeigen (Nernst u. Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochemie **6.** 549 1899/1900), dass bei kleinen Stromstärken Bleisulfat an Bleielektroden viel leichter sich reduzieren lässt als an Platinelektroden, wie auch sonst an Elektroden mit hoher Ueberspannung (besonders Hg und Zn) Reduktionsprodukte sich erhalten lassen, die sonst nur schwierig zu erhalten sind (vgl. Tafel, Ber. deutsch. chem. Ges. **33.** 2209, 1900). — Wahrscheinlich kann Wasserstoff in Bläschenform erst entweichen, wenn die Elek-

troden merkliche Mengen okkludiert haben; in Metalle, die sehr wenig Wasserstoff okkludieren, müssen daher durch Ueberspannung gleichsam hinreichende Gasmengen erst hineingedrückt werden, bevor es zu einer Bläschenbildung kommen kann. — Bei anderen elektrolytisch abscheidbaren Gasen sind ähnliche Erscheinungen zu erwarten; für Sauerstoff sind dieselben von Coehn und Osaka (Zeitschr. anorgan. Chem. **34**. 68, 1903) untersucht worden. Besonders auffällig verhielt sich Nickel, an welchem sich schon bei ca. 1,3 Volt (gegen Wasserstoff) aus alkalischen Lösungen Sauerstoff in Bläschenform abscheidet, während Platin z. B. ca. 1,7 Volt verlangt.

Chemische Anwendungen der osmotischen Theorie. Gewohnt ist man seit langem, chemische Schlüsse aus der galvanischen Spannungsreihe der Metalle zu ziehen, die wir in der Tabelle S. 712 wiederfinden, und die hiernach ihren quantitativen Ausdruck in den Lösungstensionen bezw. den dadurch bestimmten Zersetzungsspannungen findet; keineswegs aber ist zu schliessen, dass nun immer etwa das Kupfer vom Zink ausgefällt werden muss. Vielmehr ist die Ionenkonzentration, wie schon mehrmals betont, ein zweiter ausschlaggebender Faktor, und gerade der oben (S. 709) erwähnte Versuch mit dem Daniellelement beweist uns ja, dass bei geeigneten Versuchsbedingungen auch umgekehrt das Zink vom Kupfer reduziert werden kann.

Aehnliche Schlüsse lassen sich nun aber auch aus den Zersetzungsspannungen der Anionen ziehen; so ist bekannt, dass Brom aus der Lösung von Jodiden das Jod, Chlor aus der Lösung von Bromiden das Brom rasch und sehr weitgehend auszufällen im stande ist (wie weitgehend, ist übrigens nach den dargelegten Prinzipien leicht aus den Lösungstensionen zu berechnen). Wir haben hier bekanntlich die einfachen Reaktionen:

$$Br_2 + 2\bar{J} = J_2 + 2\bar{Br};$$
$$Cl_2 + 2\bar{Br} = Br_2 + 2\bar{Cl}.$$

Wir sehen ferner, dass Chlor im stande sein muss, aus saurer Lösung Sauerstoff zu entwickeln, nicht aber Brom oder gar Jod. Bekannt ist aber auch, dass die Entwicklung von Sauerstoff durch Chlor äusserst langsam vor sich geht, im grossen Gegensatz zu der Geschwindigkeit, mit der das Chlor dem Brom seine negativen Ladungen zu entziehen im stande ist. Dies wird uns nach dem Früheren nicht wunder nehmen; muss sich doch das Chlor, um in den Ionenzustand überzugehen, an das nur in ungeheuer geringer Menge vorrätige $\bar{O}$ wenden, denn das relativ viel zahlreicher vertretene $\bar{O}H$-Ion, das nach Abgabe seiner negativen Ladung ja ebenfalls eine dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff liefern würde, hält in saurer Lösung seine Ladung um mehr als 0,3 Volt fester als das Chlorion.

Eine der interessantesten Reaktionen ist die Wasserzersetzung durch Metalle unter Entwicklung von Wasserstoff; die Bedingung dieses Vorgangs können wir leicht aus unseren früheren Betrachtungen (S. 711) ableiten. Die daselbst betrachteten elektrischen Kräfte wirken natürlich nicht nur auf die Ionen des betreffenden Metalles, sondern auch auf alle anderen etwa vorhandenen positiven Ionen, z. B.

auch auf die Wasserstoffionen, die ja in jeder wässerigen Lösung vorhanden sind. Die Abscheidung der Wasserstoffionen muss erfolgen, sobald osmotischer Druck der Wasserstoffionen und der elektrostatische Zug die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffs von Atmosphärendruck zu überwinden vermag, d. h. es muss $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ oder $\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} > \frac{C_2}{c_2}$ sein, worin sich der Index 1 auf das Metall, 2 auf den Wasserstoff bezieht, und n_1 den chemischen Wert des betreffenden Metalles bezeichnet.

Demgemäss sehen wir, dass für die Wasserzersetzung günstig sind:

1. grosser osmotischer Druck der Wasserstoffionen;
2. grosser elektrostatischer Zug, also grosse Lösungstension des Metalles und kleiner osmotischer Gegendruck der Ionen dieses Metalles.

Kalium zersetzt das Wasser stürmisch unter allen Umständen infolge seiner ganz ungeheuer grossen elektrolytischen Lösungstension, weil wir weder den osmotischen Druck der Wasserstoffionen klein, noch denjenigen der Kaliumionen gross genug machen können, um seine Auflösung zu verhindern. — Zink besitzt hinreichende Lösungstension, um in sauren Lösungen das Wasser zu zersetzen, aber es wird hierzu unfähig, wenn wir die Konzentration der Zinkionen gross, die der Wasserstoffionen klein machen, also etwa Zink in eine neutrale Lösung von Zinksulfat tauchen. In stark alkalischen Lösungen vermag es wiederum lebhaft das Wasser zu zersetzen, trotzdem darin die Konzentration der Wasserstoffionen ausserordentlich klein ist, weil hier infolge Bildung von Zinkaten die Konzentration der Zinkionen einen ganz ausserordentlich kleinen Betrag annimmt. — Quecksilber entwickelt trotz seiner kleinen Lösungstension in stark salzsaurer Lösung Wasserstoff, weil hier die Konzentration der Wasserstoffionen gross, die der Quecksilberionen wegen der durch die grosse Menge der Chlorionen vergrösserten Schwerlöslichkeit des Quecksilberchlorürs sehr klein ist. — Kupfer, dessen Ionen, wie wir vorhin sahen, von Cyankalium ungeheuer stark addiert werden, liefert in solcher Lösung trotz ihres Alkalititers stürmisch Wasserstoff.

Die vorstehenden Betrachtungen gelten natürlich nur für reversible Wasserstoffentwicklung, wie wir sie stets erzielen können, wenn wir das betreffende Metall mit Platindraht (am besten platiniert) umwickeln. Andernfalls findet Wasserstoffentwicklung erst statt, wenn

$$\varepsilon_1 > \varepsilon_2 + \eta,$$

worin η die auf S. 714 angegebenen Ueberspannungen bedeuten. Die Bleischwammelektrode eines Akkumulators z. B. entwickelt, obwohl hier $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ ist, in mässig konzentrierter Schwefelsäure keinen Wasserstoff, sofort aber an einem Platindraht, mit dem wir sie berühren. In sehr konzentrierter Säure aber kocht sie spontan, weil dann obige Ungleichung erfüllt ist.

Die oben dargelegten Bedingungen der Wasserstoffentwicklung durch Metalle sind nun ohne weiteres auf die elektrolytische Ab-

scheidung der Metalle zu übertragen. Wenn $\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} < \frac{C_2}{c_2}$, wird das Metall, wenn $\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} > \frac{C_2}{c_2}$, wird der Wasserstoff leichter elektrolytisch abgeschieden. Zur galvanischen Abscheidung der Metalle ist also 1. die Konzentration der Metallionen möglichst gross, 2. diejenige der Wasserstoffionen möglichst klein zu machen. Nun ist in wässerigen Lösungen die Konzentration der Wasserstoffionen derjenigen der Hydroxylionen umgekehrt proportional; also muss man das Produkt der Konzentration von Metallionen und Hydroxylionen möglichst gross wählen. Hier ist nun aber nach den Gesetzen der Löslichkeit (S. 520) eine Grenze durch die Löslichkeit der Hydroxyde der Metalle gesteckt; wenn es also auf keine Weise gelingen will, aus wässerigen Lösungen das Aluminium oder Magnesium abzuscheiden, so ist der Grund hierin nicht allein in der grossen Lösungstension dieser Metalle, sondern auch in der Schwerlöslichkeit ihrer Hydroxyde zu suchen [1]).

An den Elektroden treten die Elemente oder Radikale ihrer elektrischen Ladung beraubt auf, und ihre Affinitäten, die im Ionenzustande durch ihre elektrischen Ladungen, im Zustande des gelösten nichtdissoziierten Moleküls durch die anderen Komponenten gesättigt waren, werden verfügbar. Besonders häufig ist hier die Aneinanderlagerung zweier abgeschiedener Ionen; $2\,Cl$ liefern Cl_2, $2\,H$ liefern H_2, $2\,HSO_4$ liefern Ueberschwefelsäure $H_2S_2O_8$ (Auffassung von F. W. Küster), der bekanntlich neuerdings von Elbs eingehend untersuchte Fall, $2\,KCO_3$ liefern nach v. Hansen und Constam [2]) überkohlensaures Kalium $K_2C_2O_6$. Zahlreiche andere sogenannte sekundäre Reaktionen, d. h. chemische Einwirkung der ihrer Elektrizität beraubten Ionen, können vor sich gehen. Hierauf beruht die Anwendung der Elektrolyse zur Ausführung von Oxydation, Reduktion, Chlorierung u. s. w., welche Methoden neuerdings in den Händen von Gattermann, Elbs, Loeb u. a. mancherlei wichtige Resultate geliefert haben [3]).

Folgende Bemerkung scheint wichtig. Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion gasförmig entweicht, oder die Konzentration, mit der es sich löst, hängt lediglich von der Spannung ab, mit der man elektrolysiert; mit anderen Worten, man kann die aktive Masse in ganz beliebiger Weise durch Anwendung verschiedener polarisierender Kräfte variieren. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr als homöopathischen Verdünnung auftreten oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen. Es kann demgemäss nicht zweifelhaft sein, dass man z. B. bei der Herstellung organischer Präparate auf elektro-

[1]) Vgl. hierzu Glaser, Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** 355 (1898).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 137 und 445 (1897).
[3]) Vgl. darüber besonders die Zusammenstellung von Loeb, Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 293.

chemischem Wege alle möglichen Stufen der Chlorierung wesentlich durch Variationen der Spannung wird erzielen können. Freilich wächst ja die Stromdichte, auf die man eher zu achten pflegt, mit der Spannung und steht mit dieser Grösse daher in enger Beziehung, aber sie hängt doch auch noch von der Form der Elektroden und dem spezifischen Widerstand des benutzten Elektrolyten ab und kann demgemäss keineswegs als das Maass der Fähigkeit eines Stromes, zu chlorieren, oxydieren, reduzieren u. s. w., angesehen werden.

Die hier gegebenen Prinzipien haben in einer Arbeit von Haber (Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** 506, 1898) erfolgreiche Anwendung gefunden; es wird daselbst gezeigt, dass die reduzierende Wirkung elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs auf Nitrobenzol lediglich von dem an der Kathode herrschenden Potential abhängt. Es gelang so z. B. die Reduktion nur bis zum Azooxybenzol fortschreiten zu lassen, indem das Kathodenpotential stets unterhalb eines bestimmten Wertes erhalten wurde. — Eine weitere Anwendung findet sich in einer Arbeit von Dony-Hénault (Z. f. Elektrochemie **6.** 533, 1900), der Alkohol quantitativ, d. h. dem Faradayschen Gesetze entsprechend, zu Aldehyd oxydierte, wenn während der Elektrolyse das Anodenpotential unter einem gewissen kritischen Werte erhalten wurde; andernfalls traten daneben Essigsäure und weitere Oxydationsprodukte des Alkohols auf.

Theorie der galvanischen Polarisation. Eine durch ein Voltameter hindurchgeschickte Elektrizitätsmenge bedingt offenbar in allen Fällen zunächst Konzentrationsstörungen; die Theorie der galvanischen Polarisation ist also einfach die der Konzentrationsketten[1]).

Die elektromotorisch wirksamen Konzentrationsänderungen können nun entweder hauptsächlich in einer Aenderung der Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalles oder in einer Aenderung der von den Elektroden okkludierten Stoffe bestehen. Den ersten Fall haben wir z. B. bei der Elektrolyse mit Quecksilberelektroden in Schwefelsäure. Passiert eine Elektrizitätsmenge dies Voltameter, so wird an der Kathode die Konzentration der Merkuroionen verkleinert, an der Anode vergrössert und es resultiert eine Potentialdifferenz vom Betrage (S. 706)

$$E = \frac{RT}{n} ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Da $\frac{c_1}{c_2}$ ungeheuer gross werden kann, so werden unter Umständen in solchen Fällen sehr erhebliche Gegenkräfte erzeugt werden können, und zwar wird eine gegebene Elektrizitätsmenge umso grössere Konzentrationsänderungen verursachen, je kleiner die Konzentrationen der Ionen des Elektrodenmetalles anfänglich sind. — Den zweiten Fall haben wir z. B. bei der Elektrolyse mit Platinplatten in Schwefelsäure; da diese durch den Sauerstoff der Luft beladen sind, so sind sie als bezüglich des Sauerstoffs umkehrbare Elektroden aufzufassen: da ferner die Konzentration der Sauerstoffionen im Elektrolyt durch kleine Elektrizitätsmengen nicht merklich geändert wird, so sind elektro-

[1]) Vgl. hierzu auch Warburg, Wied. Ann. **38.** 321 (1889).

motorisch wirksam wesentlich die Konzentrationsänderungen des okkludierten Sauerstoffs. Die Grösse der elektromotorischen Gegenkraft ergibt sich hier zu

$$E = \frac{RT}{4} ln \frac{c_1}{c_2},$$

worin c_1 und c_2 die Konzentrationen (aktiven Massen) des Sauerstoffs in den Elektroden bedeuten; der Faktor $\frac{1}{4}$ rührt daher, dass das O_2-Molekül elektrochemisch vierwertig ist.

Ein Eingehen auf weitere Einzelheiten gehört in das Gebiet der reinen Physik.

Wegen weiterer Literatur auf dem Gebiete der osmotischen elektrochemischen Theorie vergleiche das seit 1895 bei Knapp in Halle erscheinende Jahrbuch der Elektrochemie, herausgegeben von Danneel.

Allgemeine Theorie der Berührungselektrizität[1]). Das allgemeine Prinzip, durch welches man, wie in diesem Kapitel gezeigt, zu einer Vorstellung und numerischen Berechnung von Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Stoffen gelangt ist, lässt sich folgendermaassen formulieren. Wir schreiben den Ionen dieselben Eigenschaften zu wie den elektrisch neutralen Molekülen; betrachten wir nun irgend ein Phänomen, bei dem Moleküle eine Ortsveränderung erfahren („Molekularphänomen") und übertragen wir dasselbe auf freie Ionen, so wird im allgemeinen sich die Konsequenz ergeben, dass bei dem entsprechenden „Ionenphänomen" eine Scheidung von Anionen und Kationen stattfinden wird, was die Ausbildung einer Potentialdifferenz bedeutet. Offenbar können wir letztere berechnen, wenn wir die Gesetze des betreffenden Molekularphänomen kennen. Wegen der ungeheuren elektrostatischen Kapazität der Ionen sind die Mengen, die sich tatsächlich scheiden, unwägbar klein.

So führte die Betrachtung der Diffusion von Nichtelektrolyten (Molekularphänomen) zur Theorie der Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen, indem einfach die allgemeinen Gesetze der Diffusion auf die Diffusion von Elektrolyten (Ionenphänomen) angewandt wurden. — Der Vergleich der Löslichkeit gewöhnlicher Stoffe mit der Löslichkeit von Metallen führte zu der vielbenutzten Formel für die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt.

Einige weitere Beispiele seien kurz angedeutet. Hat eine Lösung in ihren Teilen verschiedene Temperatur, so findet eine Wanderung des gelösten Stoffes längs des Temperaturgefälles statt, das nach Soret benannte Phänomen[2]). Uebertragen wir dies Molekularphänomen auf die Lösung von Elektrolyten, so gelangen wir sofort zu der Anschauung,

[1]) Vgl. hierzu mein Referat „Ueber Berührungselektrizität", Beilage zu Wied. Ann. 1896, Heft 8, woselbst sich auch eine Literaturzusammenstellung findet.

[2]) Vor Soret (1881) jedoch bereits 1856 von Ludwig (Wien. Akad. Ber. **20.** 539) beobachtet.

dass das Soretsche Phänomen für die verschiedenen Ionen ebenso verschieden sein wird, wie es für verschiedene Molekülgattungen der Fall ist, d. h. wir kommen zu dem Resultate, dass sich Potentialdifferenzen in einer verschieden temperierten Lösung ausbilden müssen.

Es folgt leicht, genau wie S. 367, als Bedingung dafür, dass gleichviel positive wie negative Ionen längs des Temperaturgefälles wandern, die Gleichung

$$U\left(\frac{dp}{dx} + c\frac{dP}{dx} + ck'\frac{dT}{dx}\right) = V\left(\frac{dp}{dx} - c\frac{dP}{dx} + ck''\frac{dT}{dx}\right),$$

worin T die variable Temperatur bedeutet und k' und k'' die Kräfte angeben, welche die Ionen ausser den osmotischen Kräften längs des Temperaturgefälles treiben. Die Theorie, die van't Hoff (Zeitschr. physik. Chem. **1.** 487, 1887) für das Phänomen von Soret gegeben hat, setzt $k' = k'' = 0$, was aber der Wirklichkeit nicht immer entsprechen dürfte. Selbstverständlich ist obige Gleichung ohne weiteres der Verallgemeinerung für den Fall beliebig vieler gelöster Stoffe fähig (vgl. hierzu die eingehende Untersuchung über elektrolytische Thermoketten von W. Duane, Wied. Ann. **65.** 374, 1898).

Betrachten wir ferner die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln (S. 482) und schreiben, wozu nach aller Analogie Berechtigung vorhanden ist, auch jedem einzelnen Ion einen spezifischen Teilungskoeffizienten zwischen zwei Lösungsmitteln zu, so würde daraus folgen, dass die Ionen sich zwischen zwei Phasen nicht in elektrisch äquivalenter Menge verteilen, wenn auf sie keine anderen Kräfte einwirken würden als die aus der Existenz eines Teilungskoeffizienten sich ergebenden. Nun müssen aber bekanntlich im Innern einer homogenen Phase die Ionen in elektrisch äquivalenter Menge vorhanden sein; damit dies geschieht, muss eine andere Kraftwirkung hinzutreten, und man erkennt leicht, dass diese wiederum elektrostatischer Natur sein, d. h. dass zwischen zwei homogenen Phasen im allgemeinen eine Potentialdifferenz sich ausbilden wird. Derartige Erscheinungen dürften u. a. bei der Okklusion von Gasen seitens der Elektroden, sowie bei dem Niederschlagen eines Metalles auf ein zweites mitspielen und zur Erklärung der Polarisationserscheinungen, sowie des Verhaltens der inkonstanten Ketten hinzuzuziehen sein.

Die vorstehend angedeutete Theorie der Berührungselektrizität dürfte ohne weiteres auch auf die Nichtleiter (wie z. B. auf die Reibungselektrizität bei Berührung von Glas und Seide u. dergl.) zu übertragen sein, die ja nach unseren bisherigen Kenntnissen lediglich schlechte Elektrolyte sind; es entsteht jedoch die Schwierigkeit, dass wir über die Natur der Ionen hier noch gar nichts wissen. Aus den bisherigen Beobachtungen hat jedoch hier Coehn (Wied. Ann. **64.** 217, 1898) ein sehr merkwürdiges Gesetz erschlossen, wonach Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante laden.

Es liegt nun schliesslich sehr nahe, auch die S. 407 zur Erklärung der metallischen Leitung eingeführten Elektronen der gleichen Betrachtungsweise zu unterwerfen. Sind in der Tat die Metalle gleichsam Lösungsmittel, welche positive und negative Elektronen in verschiedenen Konzentrationen enthalten, so würde eine Betrachtung der

Ortsveränderungen, welche dieselben unter verschiedenen Bedingungen erfahren, ganz analog wie wir es für die Ionen durchgeführt haben, zu einer Theorie der Potentialdifferenz in verschiedenartigen oder verschieden temperierten Metallen führen.

IX. Kapitel.

Photochemie.

Wirkungen des Lichtes. Wenn Aetherschwingungen ein beliebiges materielles System passieren, so sind sie im stande, zwei wesentlich verschiedene Wirkungen hervorzurufen: einerseits erhöhen sie die Temperatur des Systems, indem ihre Energie sich teilweise in Wärme umsetzt; anderseits erzeugen sie Veränderungen chemischer Natur, was natürlich gleichfalls auf Kosten eines gewissen Betrages ihrer Energie vor sich geht. Die erstere Erscheinung haben wir bereits S. 338 als Lichtabsorption kennen gelernt; die Besprechung der zweiten, welche wir als „photochemische Absorption" bezeichnen wollen, wird den Gegenstand dieses Kapitels bilden.

Während die gewöhnliche Lichtabsorption eine ganz allgemeine Erscheinung ist, indem jeder Stoff, freilich in einer mit seiner Natur und der Wellenlänge des Lichtes sehr veränderlichen Weise, die Energie der Aetherschwingungen teilweise und bei hinreichender Dicke der durchstrahlten Schicht sogar vollständig in Wärme umzusetzen vermag, beobachtet man die sogenannten „chemischen Wirkungen des Lichtes" nur in Ausnahmefällen, indem nur relativ selten Belichtung einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines in Umwandlung begriffenen oder auf den Gleichgewichtszustand eines in chemischer Ruhe befindlichen Systemes auszuüben vermag; freilich ist dadurch keineswegs ausgeschlossen, dass auch die photochemische Wirkung eine allgemeine ist und nur häufig einen zu geringen Betrag besitzt, um unter den jeweilig untersuchten Bedingungen merklich zu werden.

Die chemischen Wirkungen des Sonnenlichtes, wie sie sich z. B. im Bleichprozess, in der Bildung der grünen Farbe der Pflanzen, in seinem zerstörenden Einfluss auf gewisse Malerfarben u. s. w. zeigen, sind seit dem Altertume bekannt; doch erst die neuere Forschung hat uns die Lichtempfindlichkeit zahlloser Verbindungen kennen gelehrt und zur Ueberzeugung geführt, dass man es hier mit einer sehr merkwürdigen Wechselwirkung zwischen den Aetherschwingungen und den chemischen Kräften zu tun hat, welche das höchste Interesse verdient. Die Aufzählung und Beschreibung der einzelnen hierher gehörigen Erscheinungen würde zu viel Raum in Anspruch nehmen, und es sei hierüber auf die sehr vollständige Zusammenstellung der Literatur

verwiesen, welche Eder[1]) erbracht hat. Es sei nur betont, dass sowohl Gase, z. B. Chlorknallgas, als auch Flüssigkeiten, wie z. B. Chlorwasser, welches unter dem Einflusse des Lichtes Sauerstoff entwickelt, als auch feste Körper, wie weisser Phosphor, der im Lichte in roten sich verwandelt, oder Zinnober, der im Lichte schwarz wird, auf Aetherschwingungen reagieren können; dass ferner der photochemische Prozess sowohl in der Bildung, wie es beim Chlorknallgas der Fall ist, als auch im Zerfall einer Verbindung bestehen kann, wofür die Zersetzung des Phosphorwasserstoffs unter Ausscheidung von Phosphor ein Beispiel bildet.

Während also einerseits die Art der Lichtwirkung beim photochemischen Prozesse je nach der Natur des belichteten Systems im Gegensatze zur gewöhnlichen Absorption, die stets zu einer Wärmeentwicklung Veranlassung gibt, die allergrösste Mannigfaltigkeit aufweist, ist sie in nicht minderem Grade wie diese von der Wellenlänge der angewandten Lichtart abhängig; wir kennen photochemische Reaktionen, die vorwiegend entweder von den ultraroten oder von den sichtbaren oder von den ultravioletten Strahlen des Spektrums ausgeübt werden, und in allen Fällen hängt die Intensität der photochemischen Wirkung im höchsten Maasse von der Wellenlänge des Lichtes ab, ein Umstand, dem bei derartigen Untersuchungen die grösste Aufmerksamkeit zu schenken ist.

Nach Diskussion des bisherigen Beobachtungsmateriales gelangt Eder[2]) zu einigen allgemeinen empirischen Sätzen, deren wesentlicher Inhalt in folgender Fassung hier wiedergegeben sei:

1. Licht jeder Wellenlänge, von den infraroten bis zu den ultravioletten Strahlen, ist einer photochemischen Wirkung fähig.

2. Nur solche Strahlen können wirksam sein, die vom Systeme absorbiert werden, so dass die chemische Lichtwirkung eng mit der optischen Absorption verknüpft ist; umgekehrt aber bedingt natürlich optische Absorption durchaus nicht notwendig chemische Wirkung.

3. Je nach der Natur des lichtempfindlichen Stoffes kann jede Lichtsorte oxydierend und reduzierend wirken; doch lässt sich im allgemeinen sagen, dass das rote Licht auf metallische Verbindungen meistens oxydierend, das violette Licht hingegen meistens reduzierend wirkt. Der Fall, dass das rote Licht auf metallische Verbindungen mitunter auch reduzierend wirken kann, tritt namentlich bei der latenten Lichtwirkung[3]) der Silbersalze ein; eine oxydierende Wirkung der violetten Strahlen auf metallische Verbindungen ist bis jetzt nicht mit Sicherheit beobachtet worden. — Auf die Verbindungen der

---

[1]) Handbuch der Photographie, Halle 1884, S. 10; Fehlings Handwörterbuch unter „Chemische Wirkungen des Lichtes". Vgl. ferner besonders M. Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **26.** 337 (1898).

[2]) L. c. S. 28 u. Beibl. zu Wied. Ann. **4.** 472 (1880).

[3]) Ueber die Anwendungen, welche die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze gefunden hat, vgl. besonders die Lehrbücher der Photographie von Eder (Halle 1884 und 1885) und H. W. Vogel (Berlin 1878, Ergänzung 1883).

Metalloide untereinander scheint fast immer das violette und blaue Licht am kräftigsten einzuwirken, wie z. B. auf Chlorknallgas, Salpetersäure, schweflige Säure, Jodwasserstoff etc., doch wird Schwefelwasserstoffwasser durch rotes Licht rascher zerstört. Die Lichtwirkung ist je nach der Natur der Substanz teils oxydierend, teils reduzierend. Auf organische Verbindungen (namentlich farblose) wirkt in den meisten Fällen das violette Licht am stärksten oxydierend ein; Farbstoffe werden von jenen Lichtstrahlen am kräftigsten oxydiert, welche sie absorbieren.

4. Nicht nur die Absorption der Lichtstrahlen durch den belichteten Körper selber, sondern auch die Absorption beigemengter Stoffe spielt häufig eine wichtige Rolle, indem die Lichtempfindlichkeit des ersteren für jene Strahlen, welche die letzteren absorbieren, gesteigert werden kann. (Optische Sensibilisation.)

5. Eine dem lichtempfindlichen Körper beigemengte Substanz, welche eines der bei der photochemischen Reaktion entstehenden Produkte (Sauerstoff, Brom, Jod etc.) bindet, befördert dadurch, dass sie die Rückbildung unmöglich macht, die Reaktionsgeschwindigkeit, was als eine Folgerung aus dem Gesetze der Massenwirkung angesehen werden kann. (Chemische Sensibilisation.)

In vielen Fällen besteht, wie Roloff (Zeitschr. physik. Chem. **13.** 327, 1894) bemerkt, die Lichtwirkung wesentlich in einem Transport von Ionenladungen; vgl. auch die S. 722 erwähnte Abhandlung des gleichen Autors.

Aktinometrie. Die Wirkung des Lichtes auf ein chemisches System ist umso grösser, je intensiver die Aetherschwingungen sind, deren Einfluss es unterliegt; in der messenden Verfolgung eines beliebigen photochemischen Prozesses besitzt man also ein Mittel zur Intensitätsbestimmung der chemisch wirksamen Strahlen. Die Apparate, welche zur Messung der photochemischen Lichtintensität konstruiert sind und sämtlich auf der Beobachtung der Veränderungen beruhen, die irgend eine lichtempfindliche Substanz unter dem Einfluss der Aetherschwingungen erfährt, nennt man Aktinometer; da alle bisher empirisch gefundenen Gesetze der Photochemie mit ihrer Hilfe gewonnen sind, wird im folgenden die Aufzählung der wichtigsten erfolgen.

Vorher jedoch sei eine allgemeine Bemerkung vorausgeschickt, welche die Verwertung der Angaben eines Aktinometers zu einem Schlusse auf die Intensität des wirkenden Lichtes betrifft. Die Angaben sämtlicher Arten von Aktinometern sind durchaus individueller Natur; sie liefern in zweierlei Hinsicht nur relative Maasse der Lichtintensität, weil einerseits bei Anwendung der gleichen Lichtart der in jedem speziellen Falle hervorgerufene chemische Prozess ein nach Natur und Reaktionsgeschwindigkeit je nach der Beschaffenheit des der Lichtwirkung ausgesetzten Systems verschiedener ist, und weil anderseits bei Anwendung von aus Strahlen verschiedener Wellenlänge zusammengesetzten Lichtarten auch die Angaben des gleichen

Aktinometers keineswegs der Lichtintensität proportional gehen, indem die verschiedenen Lichtarten je nach ihrer Wellenlänge ganz verschieden wirken. Auch das Auge, dessen Reaktionsfähigkeit für Aetherschwingungen höchst wahrscheinlich auf photochemischen Prozessen beruht, welche von jenen erzeugt werden, ist ein Aktinometer individueller Natur; weder die photometrisch noch die mittels der unten zu beschreibenden Aktinometer gemessenen Helligkeiten gehen untereinander oder mit der thermometrisch gemessenen Lichtintensität parallel, welche letztere als das absolute Maass der Strahlung angesehen zu werden pflegt. (Richtiger wäre es vielleicht, die freilich noch unbekannte Abnahme der freien Energie, welche mit dem Uebergange von strahlender Energie in Wärme verbunden ist, als Maass der Lichtintensität anzunehmen.)

Es hat sich jedoch ergeben, dass die Angaben einer Anzahl Aktinometer wenigstens annähernd einander proportional sind; während man aus den optisch-physiologischen Wirkungen zweier Lichtquellen auch nicht annähernd einen Schluss auf ihre photochemische Wirksamkeit zu ziehen berechtigt ist, liefern z. B. das Chlorknallgas- und das Chlorsilberaktinometer wenigstens im grossen und ganzen entsprechende Angaben.

Chlorknallgasaktinometer. Dasselbe beruht auf der von Gay-Lussac und Thénard (1809) entdeckten Einwirkung des Lichtes auf die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, welche bei intensivem Lichte mit einer zur Verpuffung führenden Geschwindigkeit, bei schwächerem jedoch stetig und allmählich vor sich geht; es wurde von Draper (1843) konstruiert und später von Bunsen und Roscoe[1]), welche die Abnahme eines unter konstantem Drucke eingeschlossenen und über Wasser befindlichen Volumens Chlorknallgas infolge Bildung von Salzsäure und ihrer Absorption durch das Wasser messend verfolgten, in eine zu exakten Bestimmungen geeignete Form gebracht. Da jedoch das Arbeiten mit diesem Apparate ungewöhnliche Anforderungen an Geduld und Geschicklichkeit stellt, so gingen Bunsen und Roscoe später zu dem Chlorsilberaktinometer[2]) über, bei dem die Zeit, deren es zur Schwärzung photographischen Papiers bis zu einer bestimmten Normalfarbe bedarf, als Maass der Lichtintensität dient.

Quecksilberoxalataktinometer. Eine Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat hält sich im Dunkeln beliebig lange unverändert, entwickelt aber im Lichte Kohlensäure und scheidet Quecksilberchlorür aus im Sinne der Gleichung

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Als Maass der Lichtintensität kann entweder die in Freiheit gesetzte Menge Kohlensäure oder die ausgefällte Menge des Quecksilberchlorürs

---

[1]) Pogg. Ann. **96.** 96 u. 373, **100.** 43 u. 481, **101.** 255, **108.** 193 (1855—59).

[2]) Pogg. Ann. **117.** 529, **124.** 353, **132.** 404. Ueber die zahlreichen Modifikationen, welche dasselbe erfahren hat, um es den Bedürfnissen der praktischen Photographie anzupassen, vgl. Eder, Handbuch der Photographie. I. S. 174 ff.

dienen; letztere Methode gibt sehr viel genauere Resultate. Man verwendet nach Eder[1]) passend eine Lösung, die durch Zusammengiessen von 2 Liter Wasser, in welchem 80 g Ammoniumoxalat, und von 1 Liter Wasser, in welchem 50 g Sublimat aufgelöst sind, entstanden ist und in einem Becherglas von etwa 100 ccm Inhalt sich befindet, welches allseitig lichtdicht verschlossen nur in seinem Deckel eine Oeffnung enthält. Da während der Belichtung sich die Konzentration der lichtempfindlichen Lösung ändert, so wächst die abgeschiedene Menge des Quecksilberchlorürs langsamer, als der zugeführten Lichtenergie entspricht; es muss daher eine diesbezügliche Korrektion angebracht werden, deren Betrag der von Eder mitgeteilten Tabelle entnommen werden kann. Erhöhung der Temperatur begünstigt die Wirkung des Lichtes, was bei messenden Versuchen ebenfalls zu beachten ist. Der Apparat reagiert hauptsächlich auf die ultravioletten Strahlen.

An Stelle des Quecksilberoxalats kann in ähnlicher Weise auch oxalsaures Eisenoxyd oder Uranoxyd zur Verwendung kommen.

Elektrochemisches Aktinometer. Taucht man zwei chlorierte oder jodierte Silberelektroden in verdünnte Schwefelsäure, so wird, wie Becquerel (1839) entdeckte, zwischen ihnen eine elektromotorische Kraft wirksam, solange man die eine Elektrode belichtet, und zwar fliesst der Strom in der Lösung von dem unbelichteten zum belichteten Pol. Die an einem empfindlichen Galvanometer abgelesene Stromstärke kann zur Bestimmung der Lichtintensität dienen. Die Angaben dieses Aktinometers gehen annähernd der photometrisch gemessenen Lichtintensität parallel; besonders brauchbar ist das Aktinometer von Rigollot[2]), das man sehr einfach sich aus zwei in der Bunsenflamme schwach oxydierten Kupferplatten herstellen kann, die in eine einprozentige Lösung eines Alkalihaloids eintauchen, und von denen nur eine der Wirkung des Lichts ausgesetzt wird.

Photochemische Extinktion. Da chemisch wirksames Licht offenbar eine gewisse Arbeit leistet, so war zu erwarten, dass es unter sonst gleichen Bedingungen in höherem Grade absorbiert wird, wenn es einen chemischen Prozess hervorruft oder beschleunigt, als wenn dies nicht der Fall ist. In der Tat beobachteten Bunsen und Roscoe[3]), dass Licht, welches eine Schicht von Chlorknallgas passiert hat, in höherem Grade in seiner chemischen Wirksamkeit, die durch das Chlorknallgasphotometer gemessen wurde, geschwächt wird, als wenn es die gleiche Schicht reinen Chlors durchstrahlt und so keine Gelegenheit zur Bildung von Salzsäuregas findet. In beiden Fällen erfährt das Licht eine Schwächung durch das lichtabsorbierende Chlor (von der Absorption durch Wasserstoff kann abgesehen werden); während sie aber im zweiten Falle auf die rein optische Absorption zurückzuführen und der Energie-

[1]) Wiener Sitzungsber. **80** (1879); Handbuch I. S. 169.
[2]) Journ. de Phys. (3) **6**. 520 (1897).
[3]) Pogg. Ann. **101**. 254 (1857).

verlust des Lichts demgemäss in der entwickelten Wärme wiederzufinden ist, wird im ersten Falle ausserdem noch ein Bruchteil zur Leistung chemischer Arbeit verbraucht, was eine stärkere Absorption bedingt. Dies Phänomen, welches höchst wahrscheinlich eine allgemeine Erscheinung und von hervorragendem Interesse für die Auffassungen ist, die man sich über den Mechanismus der chemischen Wirkungen des Lichtes bilden kann, wurde von Bunsen und Roscoe als „photochemische Extinktion" bezeichnet.

Photochemische Induktion. Eine weitere sehr bemerkenswerte Tatsache, deren Entdeckung man ebenfalls den klassischen Untersuchungen von Bunsen und Roscoe verdankt, ist die photochemische Induktion, worunter man die Erscheinung versteht, dass häufig das Licht anfänglich nur langsam wirkt und erst nach einiger Zeit zur vollen Wirksamkeit gelangt. So betrugen die beim Scheine einer konstant brennenden Petroleumlampe während einer Minute gebildeten Salzsäuremengen S, gemessen durch die Verschiebungen des Wasserfadens im Skalenrohr des Chlorknallgasaktinometers, bei den daneben stehenden Zeiten (Minuten):

t	S	t	S
1	0,0	7	14,6
2	1,6	8	29,2
3	0,5	9	31,1
4	0,0	10	30,4
5	0,5	11	32,4
6	2,1		

Wie man sieht, wächst anfänglich die Wirkung, um nach etwa 9 Minuten konstant zu werden; erst nach dieser Zeit ist die gebildete Salzsäuremenge dem Produkte aus Zeit und Lichtintensität proportional und das Aktinometer demgemäss zu Messungen brauchbar. Ueberlässt man hierauf das Aktinometer einige Zeit im Dunkeln sich selbst, so bedarf es einer neuen, jedoch kürzeren Bestrahlung, um es wieder in den Zustand überzuführen, in welchem es dem Produkt aus Lichtintensität und Insolationsdauer proportionale Angaben liefert; erst wenn der Apparat etwa eine halbe Stunde im Dunkeln stand, verschwindet der Einfluss der vorhergehenden Belichtung völlig[1]).

Neuerdings hat es Pringsheim[2]) wahrscheinlich gemacht, dass die Erscheinung der Induktion auf die Bildung einer Zwischenverbindung zurückzuführen sei. Die Tatsache, dass feuchtes

[1]) Auch bei der photochemischen Reaktion $Cl_2 + CO = COCl_2$ tritt eine deutliche Induktionserscheinung auf, wie Wildermann, Zeitschr. physik. Chem. **42**. 257 (1903) fand.

[2]) Wied. Ann. **32**. 384 (1887).

Chlorknallgas gegen Licht ausserordentlich viel empfindlicher ist als trockenes, und dass äusserst sorgfältig getrocknetes Knallgas sogar nur schwierig selbst im intensiven Lichte zur Explosion zu bringen ist, legt die Vermutung nahe, dass die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff unter dem Einflusse des Lichtes nicht direkt nach der Gleichung

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

vor sich gehe, sondern dass Zwischenverbindungen der reagierenden Stoffe mit Wasser bei dem Vorgange eine wesentliche Rolle spielen. Wenn auch über die Natur dieser Zwischenverbindungen, die sich jedenfalls nur in minimaler Menge bilden, schwer sichere Auskunft zu erhalten sein wird, so vermag man mittels der Annahme allein, dass sie bei der Reaktion beteiligt sind und unter dem Einflusse des Lichtes entstehen, sich von der Erscheinung der Induktion Rechenschaft zu geben. Wenn z. B. das Chlor unter dem Einflusse des Lichtes auf Wasserdampf nach der Gleichung

$$\text{I.} \quad H_2O + Cl_2 = Cl_2O + H_2$$

einwirkt, und wenn in der zweiten Phase der Reaktion die entstandene Sauerstoffverbindung des Chlors wieder im Sinne der Gleichung

$$\text{II.} \quad 2H_2 + Cl_2O = H_2O + 2HCl$$

zerfällt, so erklärt sich einerseits die katalytische Wirkung des Wassers und anderseits die Erscheinung der Induktion; die Salzsäurebildung muss nämlich nach dieser Auffassung anfänglich zu klein sein, weil erst, nachdem der hypothetische Zwischenkörper in hinreichender Menge gebildet worden ist, die zweite Phase der Reaktion, die zur Salzsäurebildung führt, zur Geltung kommen kann. Der Zustand, in welchem das Knallgas sich befindet, nachdem es unter der Einwirkung des Lichtes das Stadium der Induktion überwunden hat, ist eben dadurch charakterisiert, dass hier die Konzentration des hypothetischen Zwischenkörpers stationär geworden ist, indem er in jedem Augenblick durch das Licht mit der gleichen Geschwindigkeit nach Gleichung I gebildet, wie nach Gleichung II wieder zersetzt wird. — Von Dixon[1]) ist die sehr einleuchtende Vermutung geäussert worden, dass freie Sauerstoffatome den Zwischenkörper bilden im Sinne der Gleichungen:

$$\text{I.} \quad Cl_2 + H_2O = 2HCl + O,$$
$$\text{II.} \quad O + H_2 = H_2O.$$

In den bekannten Tatsachen, dass schwach vorbelichtete photographische Platten in einen Zustand grösserer Empfindlichkeit gebracht und dass im Einklange hiermit anderseits unterexponierte Platten durch schwache Nachbelichtung gekräftigt werden können, hat man aller Wahrscheinlichkeit nach der photochemischen Induktion des Chlorknallgases analoge Vorgänge zu erblicken; beide Erscheinungen sind nämlich dahin zu deuten, dass auch die photographische Lichtwirkung in

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 42. 313 (1903).

den ersten Augenblicken der Bestrahlung relativ langsam erfolgt und dass es einiger Zeit bedarf, ehe der Zustand maximaler Empfindlichkeit erreicht ist[1]). Auch die Abscheidung von Kalomel im Ederschen Photometer erleidet eine anfängliche Verzögerung; der Grund dieser photochemischen Induktion ist jedoch, wie Eder nachwies, ganz sekundärer Natur; es muss erst Kalomel bis zur Sättigung gebildet werden, ehe es zur Abscheidung gelangen kann.

Die latente Lichtwirkung der Silbersalze[2]). Von hohem, theoretischem und praktischem Interesse ist die sogenannte „latente Lichtwirkung" der Silbersalze (S. 722), welche zwar im einzelnen noch vielfach Rätselhaftes bietet, in der Photographie jedoch seit langem praktische Anwendung gefunden hat. Sämtliche photographischen Methoden, vom Positivverfahren Daguerres bis zum Kollodiumemulsions- und dem gegenwärtig fast ausschliesslich angewandten Gelatinetrockenplattenverfahren, beruhen nämlich darauf, dass man das Licht nicht bis zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes wirken lässt, sondern den Prozess weit früher abbricht und das Bild durch geeignete Behandlung der Platte im Dunkeln „entwickelt" oder „hervorruft"; die photographische Lichtwirkung besteht also nicht in einer merklichen stofflichen Veränderung der exponierten Platte, sondern sie erstreckt sich wesentlich nur darauf, dass die vom Lichte mehr oder weniger getroffenen Stellen der Platte bei nachfolgender Behandlung der letzteren mit entsprechend grösserer oder geringerer Geschwindigkeit reagieren. Indem die Einwirkung des „Entwicklers" oder „Hervorrufers" sichtbare Veränderungen erzeugt, erscheint ein Bild, und neben der richtigen Wahl der Expositionszeit besteht die Hauptkunst des Photographen darin, im richtigen Augenblick den Prozess der Entwicklung zu unterbrechen. Um das Bild haltbar zu machen, muss natürlich die vom Entwickler noch nicht affizierte, lichtempfindliche Substanz beseitigt werden (Fixierung); man bedient sich hierzu gewöhnlich geeigneter Lösungsmittel, durch welche man das unzersetzte Silbersalz entfernt.

Man unterscheidet zwischen der physikalischen und chemischen Entwicklung; erstere gelangt z. B. bei der Daguerreotypie zur Anwendung, welche darauf beruht, dass Quecksilberdampf sich am schnellsten auf denjenigen Stellen einer schwach oberflächlich jodierten Silberplatte niederschlägt, welche vom Lichte getroffen sind. Ebenso entsteht beim Kollodiumprozess das Bild, indem sich Silber aus einer silbersalzhaltigen Flüssigkeit durch reduzierende Zusätze dort abscheidet, wo Belichtung stattgefunden hat. Die chemische Entwicklung wird z. B. bei dem modernen Negativprozess angewandt, woselbst eine mit

[1]) Vgl. hierzu die Untersuchungen von Abney, Eders Jahrbuch 1895, S. 123 u. 149; ferner Englisch, Arch. wiss. Phot. 1. 117 (1899).

[2]) Vgl. zu diesem Abschnitt besonders die sehr anregend geschriebene Monographie „Chem. Vorgänge in der Photographie" von R. Luther. Halle a. S. bei Knapp, 1899.

Bromsilber imprägnierte Gelatineschicht belichtet und hierauf mit einer reduzierenden Substanz (wässerige Lösung von Kaliumferrooxalat oder von Alkalisalzen von Amido- oder Polyphenolen, wie Hydrochinon, Pyrogallol, p-Amidophenol etc.) behandelt wird; hier wird das in der Platte enthaltene Silberhaloidsalz zu Silber reduziert, und zwar zuerst an den belichteten Stellen der Schicht. Der Unterschied beider Entwicklungsarten ist im Grunde ein rein äusserlicher, da offenbar in allen Fällen die Abscheidung des durch Entwicklung erzeugten festen Körpers (Quecksilber, Silber) an den Stellen beschleunigt erfolgt, wo das Lichtreaktionsprodukt vorhanden ist, und zwar annähernd proportional der Menge dieses Reaktionsprodukts [1]). Nur wird das silberausscheidende Material bei der „chemischen" Entwicklung der photographischen Schicht entnommen, bei der „physikalischen" von aussen eingeführt.

Ueber die chemische Natur der latenten Lichtwirkung sind sehr viele Vermutungen geäussert worden. Dass die Veränderung der Silberhaloide durch Licht eine Reduktion unter Bildung von freiem Halogen ist, unterliegt keinem Zweifel; dagegen ist die Natur des Reduktionsprodukts bisher noch nicht in allen Fällen ermittelt worden. Eine direkte chemische Untersuchung und Isolierung der lichtreduzierten Substanz ist wegen der minimalen Mengen, welche eine selbst stark belichtete photographische Platte enthält, weder erfolgreich gewesen noch Erfolg versprechend. Zudem scheint die Natur des Bindemittels, wie Kollodium, Gelatine, Eiweiss etc., in welchem das Silberhaloid eingebettet ist, wesentlich mitbestimmend für die Natur des Reduktionsproduktes zu sein. Erst ganz neuerdings ist von Luther [2]), für Chlor- und Bromsilberschichten ohne Bindemittel, erwiesen worden, dass die Reduktionsprodukte aus Silbersubchlorid Ag_2Cl resp. -subbromid Ag_2Br bestehen.

Bei den unter gewöhnlichen Verhältnissen stattfindenden Belichtungen von Halogensilber ist die photochemische Reaktion insofern unbestimmt, als das freiwerdende Halogen ein zufälliges, von der Dicke, dem Diffusionswiderstand, Feuchtigkeitsgehalt und vor allem der chemischen Natur der Schicht abhängiges Potential besitzt. Luther hat nun zunächst nachgewiesen, dass jeder Belichtungsintensität bei genügend langer Einwirkung ein wohldefinierter, von beiden Seiten erreichbarer Gleichgewichtszustand entspricht, der neben den festen Phasen des unveränderten und des reduzierten Silberhaloids ein ganz bestimmtes, mit der Belichtung steigendes Halogenpotential aufweist. Dadurch ist bewiesen, dass die Lichtwirkung auf Halogensilber ein umkehrbarer Vorgang ist. Ferner konstatierte Luther, dass das nach kurzer Belichtung latente entwickelbare und das nach langer Belichtung sichtbare Bild in Lösungen von gleichem geringerem Halogenpotential bestehen bleibt und von gleichem, etwas höherem Halogenpotential vernichtet wird, so dass latentes und sichtbares Bild anscheinend dieselbe Substanz darstellen. Dieses Halogenpotential des Lichtreduktionsprodukts fand sich schliesslich in naher Uebereinstimmung mit demjenigen, welches über Silbersubchlorid resp. -subbromid herrscht, so dass für bindemittelfreie Chlor- und Bromsilberschichten das latente und sichtbare Lichtreaktionsprodukt als aus Subchlorid und Subbromid bestehend gelten muss.

[1]) Abegg, Arch. wiss. Phot. **1.** 109 (1899).

[2]) Luther, Zeitschr. physik. Chem. **30.** 628 (1899) und Arch. wiss. Phot. **2.** 35. 59 (1900).

Ueber den Vorgang der Entwicklung hat man sich schon seit langer Zeit folgende Vorstellung gebildet. An den belichteten Stellen der Platte werden kleine Teilchen von metallischem Silber durch Reduktion ausgeschieden und zwar in umso grösserer Dichte, je intensiver die Belichtung an dem betreffenden Punkt war, aber immer in so geringer Menge, dass an der Platte äusserlich keine Veränderung wahrzunehmen ist. Bringt man die Platte in den Entwickler, so wirken diese unsichtbaren Silberteilchen als Keime für die Silberabscheidung, genau ebenso wie kleine Kristalle die Abscheidung aus einer übersättigten Lösung einleiten. Je dichter die ausgeschiedenen Silberteilchen an einer Stelle beisammen liegen, umso dichter wird dann auch das bei der Entwicklung sich abscheidende Silber, also das entwickelte Bild.

Diese Theorie bedarf nach der Feststellung, dass das latente Bild nicht aus metallischem Silber besteht, einer kleinen Modifikation. Man hat sich zu denken, dass das Subhalogenid leicht vom Entwickler reduziert wird und die so entstandenen Silberkeime die Absatzpunkte für das weiterhin sich abscheidende Silber bilden.

Ueber die chemische Theorie der gewöhnlichen photographischen Präparate, welche das Silberhaloid in verschiedene Bindemittel eingelagert enthalten, sind noch verhältnissmässig viele Unsicherheiten vorhanden, obwohl bereits wichtige Beiträge zur Aufklärung von Luggin[1]) geliefert sind. —

Sehr merkwürdig ist ferner die Entdeckung von H. W. Vogel (1878), wonach die photographischen Platten durch Beimengung geringer Mengen organischer Farbstoffe empfindlicher gemacht werden können (optische Sensibilisierung) und zwar häufig für die Lichtsorten, welche der Farbstoff absorbiert; man kann sich so nach Belieben z. B. rot- und gelbempfindliche Platten herstellen. Theoretisch vermag man sich von dieser Erscheinung bis jetzt in keiner Weise Rechenschaft zu geben; eine eingehende diesbezügliche Untersuchung von E. Vogel[2]) hat zu den Resultaten geführt, dass von den Eosinfarbstoffen Erythrosin und Dijodfluorescein am besten wirken, und dass im allgemeinen diejenigen Farbstoffe am besten sensibilisieren, welche selber am lichtempfindlichsten sind. Auffallenderweise wächst die sensibilisierende Wirkung mit Abnahme der Fluoreszenz.

Gesetze der photochemischen Wirkung. Da zwischen den sichtbaren, den chemisch wirksamen und höchst wahrscheinlich auch den Strahlen sehr grosser Wellenlänge, welche durch elektrische Erschütterungen im Aether erzeugt werden können, keine anderen wesentlichen Unterschiede bestehen als eben die Verschiedenheiten der Wellenlänge, und da sie sämtlich als durch die Fortpflanzung von im Lichtäther erzeugten Störungen hervorgerufen angesehen werden müssen,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14.** 385 (1894), **23.** 577 (1897).
[2]) Wied. Ann. **43.** 449 (1891).

so kann von vornherein darüber kein Zweifel sein, dass man die chemisch wirksamen Strahlen wie alle anderen brechen, reflektieren und polarisieren kann, dass ihre Intensität mit der Entfernung von ihrem Entstehungspunkte (Lichtquelle) dem reziproken Wert des Quadrates der Entfernung proportional abnimmt, dass, wenn man in den Gang der Strahlen eine absorbierende Substanz einschaltet, ihre photochemische Wirkung nach den gleichen Gesetzen geschwächt wird wie ihre optische u. s. w. In der Tat hat die Prüfung dieser Gesetze die erwarteten Resultate gegeben[1]).

Eine reichhaltige Erfahrung ferner hat zu dem Ergebnis geführt, dass im allgemeinen[2]) bei Belichtung eines photochemischen Systems die Wirkung nur durch die Menge des auffallenden Lichtes bedingt wird und davon unabhängig ist, in welcher Zeit die gleiche Anzahl gleichartiger Schwingungen dem Systeme zugeführt werden. Man spricht diesen Satz gewöhnlich dahin aus, dass bei Anwendung gleichartigen Lichtes die photochemische Wirkung nur von dem Produkte aus Intensität und Belichtungsdauer abhängig ist.

So konnten Bunsen und Roscoe[3]) auf das schärfste nachweisen, dass die Zeit, deren es zur Erzeugung der Normalfärbung ihres lichtempfindlichen Papiers bedurfte, der Anzahl Lichtwellen proportional war, welche das Papier in der Sekunde trafen und durch Veränderung des Querschnittes der Oeffnung, durch welche Sonnenlicht eintrat, in genau bekannter Weise variiert wurde; den entsprechenden Nachweis konnte Goldberg[4]) für die Oxydation von Chinin durch Chromsäure führen.

Theorie der photochemischen Wirkung. Ueber den Mechanismus, vermöge dessen die Energie der Schwingungen des Lichtäthers zur Leistung chemischer Arbeit verwendet wird, können zur Zeit nur vage Vermutungen geäussert werden, wenn auch in Anbetracht des Umstandes, dass im Sinne der neueren Anschauungen die Lichtschwingungen durch elektrische Erschütterungen erzeugt werden, die Vermutung nahe liegt, dass man es bei der chemischen Wirkung des Lichtes mit Erscheinungen zu tun hat, welche denen der Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen unter dem Einflusse des galvanischen Stromes nicht allzu ferne stehen. Allein die Zeit, um von diesem Gesichtspunkte aus zu Hypothesen spezieller Natur überzugehen, dürfte nicht eher gekommen sein, als bis die Anschauungen über die Mechanik des Leuchtprozesses selber zu grösserer Klarheit und mit grösserem Erfolge durchgearbeitet sein werden.

Wohl aber dürften die Prinzipien gefunden sein, nach welchen die formale mathematische Beschreibung des Reaktionsverlaufes

---

[1]) Vgl. insbesondere die Untersuchungen von Bunsen und Roscoe.

[2]) Die S. 726 besprochenen Erscheinungen der photochemischen Induktion bilden eine Ausnahme, die jedoch wahrscheinlich sekundärer Natur ist.

[3]) Pogg. Ann. **117**. 536 (1862).

[4]) Zeitschr. physik. Chem. **41**. 1 (1902).

unter dem Einflusse des Lichtes im gegebenen Falle zu erfolgen hat. Betrachten wir etwa ein homogenes (flüssiges oder gasförmiges) System, in welchem eine Reaktion nach dem allgemeinen Schema S. 430 vor sich geht und die Reaktionsgeschwindigkeit demgemäss durch den Ausdruck

$$V = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots$$

gegeben ist; dann wird sich die Wirkung des Lichtes einfach darauf zurückführen lassen, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten k und k' von der Lichtintensität abhängen, und es liegt die Annahme nahe, für die Erfahrungstatsachen [1]) sprechen, dass die Aenderungen dieser Koeffizienten für Licht der gleichen Sorte seiner Intensität proportional erfolgen. Hierdurch ist in der Tat die mathematische Beschreibung der photochemischen Prozesse gegeben; nur ist bei Ausführung der Rechnung darauf zu achten, dass wegen der optischen und photochemischen Absorption der Lichtstrahlen die Lichtintensität im Systeme von Punkt zu Punkt variiert, und dass demgemäss k und k' Funktionen des Ortes werden. Dies aber bedingt als weitere Komplikation, dass infolge der wechselnden Reaktionsgeschwindigkeit Konzentrationsunterschiede im Systeme auftreten, die sich durch Diffusion ausgleichen werden, ein Punkt, welcher insbesondere für die Theorie der Flüssigkeitsaktinometer zu beachten sein wird.

Sehr einfach liegen die Verhältnisse, wenn man die Lichtintensität im Systeme als konstant ansehen darf und wenn ausserdem die Reaktion fast vollständig vor sich geht, so dass $k' = 0$ wird, welche Bedingungen bei Wittwers [2]) Versuchen erfüllt waren, der die Geschwindigkeit der Einwirkung von in Lösung befindlichem Chlor auf Wasser unter dem Einflusse des Lichtes untersuchte; in diesem speziellen Falle reduziert sich die obige allgemeine Gleichung einfach auf

$$V = -\frac{dc}{dt} = kc,$$

in der c die Konzentration des Chlors bedeutet und die sich den Beobachtungen in der Tat recht gut anschliesst [3]).

Je nach der Aenderung, welche die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen erfahren, wird die Wirkung im Sinne oder gegen den Sinn der chemischen Kräfte erfolgen, welche bei der Reaktion tätig sind; im ersten Falle wird das Licht mehr auslösend wirksam sein, d. h. nur beschleunigend die Geschwindigkeit beeinflussen, mit welcher das System den Gleichgewichtszustand zu erreichen sucht; im zweiten Falle wird durch das Licht der Gleichgewichtszustand verschoben und somit eine Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet werden [4]). Für die experimentelle

[1]) Vgl. z. B. die S. 726 erwähnten Messungen Wildermanns.
[2]) Pogg. Ann. **94.** 598 (1855).
[3]) Vgl. auch Lemoine, Compt. rend. **112.** 936. 992. 1124 (1891).
[4]) Helmholtz, Erhaltung der Kraft S. 25 (1847).

Untersuchung des letzteren, theoretisch äusserst wichtigen Falles ist ein bedeutsamer Schritt von Luther (S. 729) gemacht worden[1]).

Die vorstehenden Betrachtungen schliessen natürlich nicht aus, dass der Mechanismus einer Lichtreaktion ein wesentlich anderer als der eines spontan verlaufenden chemischen Prozesses ist. Hierfür hat M. Bodenstein[2]) ein schönes Beispiel erbracht; die Zersetzung des Jodwasserstoffs (S. 434) im Licht ist eine unimolekulare Reaktion, während sein spontaner Zerfall durch die Wärme bimolekularen Charakters ist. Im ersten Fall verläuft der Prozess also im Sinne der Gleichung

$$HJ = H + J,$$

im zweiten

$$2\,HJ = H_2 + J_2.$$

Ein weiterer sehr bemerkenswerter Unterschied zwischen den photochemischen und den gewöhnlichen chemischen Reaktionen besteht darin, dass die Geschwindigkeit der ersteren mit zunehmender Temperatur sehr wenig, der letzteren aber (S. 652) ganz gewaltig ansteigt[3]). Man wird sich also die photochemischen Prozesse nicht so deuten dürfen, dass durch die Wirkung des Lichtes direkt der Zusammenhang der Atome im Molekülverband gelockert wird, dass mit anderen Worten die Belichtung einen ähnlichen Einfluss wie Temperatursteigerung auf die Reaktionsfähigkeit ausübt; vielmehr dürfte der primäre Effekt in einer Wirkung auf den Lichtäther bestehen und es drängt sich die Vermutung auf, dass die im neunten Kapitel des dritten Buches besprochenen Ionisierungserscheinungen eine Rolle bei den photochemischen Prozessen spielen.

Dass chemische Gleichgewichte durch Belichtung eine Aenderung erfahren müssen, folgt bereits daraus, dass die thermodynamischen Potentiale der Komponenten durch Belichtung geändert werden, wie am anschaulichsten aus der elektromagnetischen Lichttheorie folgt; bereits S. 677 wurde erwähnt, dass Elektrisierung und Magnetisierung die thermodynamischen Potentiale ändern, und die Wirkung der Belichtung ist nach obiger Theorie ja mit derjenigen schneller elektrischer (bezw. magnetischer) Wechselfelder identisch. Diese Wirkungen sind aber (wie schon aus der ungeheuren Kleinheit des Lichtdruckes folgt) viel zu minimal, um eine irgendwie merkliche Verschiebung des Gleichgewichts oder Beschleunigung einer Reaktionsgeschwindigkeit zu veranlassen. Schon hierdurch erscheint es ausgeschlossen, wie Luther wollte (Zeitschr. physik. Chem. **30.** 628. 1899), auf derartige Wirkungen die photochemischen Erscheinungen zurückzuführen, wogegen übrigens auch viele andere Erfahrungen sprechen. — Offenbar haben wir in den photochemischen Prozessen Resonanzerscheinungen zu erblicken, vermutlich ähnlich wie bei der optischen Absorption.

Die Fragen, mit welchem Betrage in jedem einzelnen Falle das Licht im Sinne der chemischen Affinität oder im entgegengesetzten

---

[1]) Arbeit gegen die chemischen Kräfte wird natürlich in allen Fällen geleistet, in denen die Lichtwirkung im Dunkeln wieder zurückgeht; vgl. hierzu die von Marckwald (Zeitschr. physik. Chem. **30.** 140, 1899) erbrachten Beispiele.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **22.** 23 (1897).

[3]) Vgl. hierzu die S. 731 erwähnte Arbeit von Goldberg.

wirksam ist, harren noch grossenteils der Lösung; ihre Wichtigkeit wird am besten durch den Hinweis darauf klar werden, dass vielleicht ausschliesslich photochemische Prozesse es sind, vermittels deren die Energie der Sonnenstrahlung als nutzbare Arbeit aufgespeichert wird und deren Produkte das Streitobjekt für die Tierwelt bilden. Der Kampf ums Dasein ist daher, wie Boltzmann[1]) betont, kein Kampf um die Grundstoffe — die Grundstoffe aller Organismen sind ja in Luft, Wasser und Erdboden im Ueberfluss vorhanden —, auch kein Kampf um die Energie als solche, die als Wärmeinhalt die umgebende Materie in reichlichster Menge, aber in unverwandelbarer Form erfüllt, sondern ein Kampf um die freie, zur Arbeitsleistung verfügbare Energie, die in den Produkten der Pflanzenwelt, ähnlich wie elektrische Energie in einem Akkumulator, von dem Sonnenlicht angesammelt wird. Es kann keinem Zweifel unterworfen sein, dass eine ähnlich abschliessende Antwort, wie sie für die Probleme der Beziehung zwischen Wärme, elektrischer und chemischer Energie in den voranstehenden Kapiteln dieses Buches sich hat erbringen lassen, auch für die Verwandlungsfähigkeit von strahlender Energie in chemische einen Erfolg von höchster Bedeutung und einen weiteren Schritt auf dem Wege bedeuten würde, welcher die theoretische Chemie immer mehr befähigt, der Lehre von den stofflichen Veränderungen in der Natur, welche bisher das Interesse und die Arbeitskraft der Chemiker vorwiegend in Anspruch nahmen, eine Lehre der Wandlungen der Energie ebenbürtig an die Seite zu stellen.

---

[1]) Der zweite Hauptsatz der mech. Wärmeth. Vortrag, Wien, bei Gerold, 1886 S. 21.

Autorenregister.

A.

Abbe 306.
Abbot 525.
Abegg 146. 249. 263. 264. 371. 377. 431. 729.
Abney 728.
Abraham 393.
Adie 134.
Alexandrow 410.
Alexejew 481.
Amagat 57. 58. 218. 231. 232.
Ames 202.
Anderlini 311.
Andreae 466.
Andrews 57. 68. 70. 223. 224. 227. 586.
Adriani 615.
Angeli 530.
Appleyard 131.
Arago 333.
Arons 315.
Arrhenius 139. 360. 364. 371. 378 f. 380. 402. 500. 501 ff. 510. 512. 514. 536 f. 539. 543. 546. 547 f. 642 f. 653.
Arzruni 182. 184.
Askenasy 161. 162.
Aston 274. 375.
Aubel, van 570.
Aulich 478.
Austen 172.
Auwers 260. 277. 456.
Avogadro 42. 43. 132. 158. 178. 211. 238. 249. 259. 270. 272. 345. 350. 365. 420.

B.

Babo 149.
Bader 496.
Baeyer, v. 298. 322. 330.
Baker 557 f. 664.
Bakker 241.
Balmer 202.
Bancroft 616. 710.
Barnes 12.
Barrell 114.
Bartoli 12.
Batschinski 329.
Battelli 72. 154.
Baud 274.
Baumann 602.
Baynes 218.
Beckmann 140. 154. 173. 174. 260 ff. 265. 266 ff. 271. 351. 455 f. 475. 585 f.
Becquerel 392. 394. 401. 725.
Behn 371.
Behrend 474.
Beilstein 331.
Bel, Le 294. 296. 299.
Bellati 172.
Bemmelen, van 131. 489.
Bender 383. 384.
Bérard 46.
Bergman 422. 431 f. 670.
Bernoulli 206.
Berthelot 48. 154. 157. 258. 320 f. 349. 445 f. 482. 560. 586. 592. 637. 640. 664. 665 f. 667 f. 670 f. 672. 691. 711.
Berthollet 159. 422. 431.
Berzelius 35. 36. 277. 282. 375. 422. 557.
Bethmann 496.
Bigelow 557.
Bijlert, van 125. 173. 174.
Biltz, H. 192. 254. 441.
Biltz, W. 472.
Biot 333.
Blagden 148. 152. 153. 486.
Blanc, Le 307. 384. 524. 677. 711.
Bleier 257.
Bodenstein 434. 541. 553. 658. 733.
Bodländer 82. 124. 175. 257. 377. 402 f. 529. 661. 676. 713.
Boeris 530.
Bötsch 660.
Bogojawlensky 573.
Boguski 570 f.
Bohl 416.
Bois-Reymond, du 680.
Boltzmann 103. 104. 207. 209. 211. 215. 243. 247 f. 418. 430. 598. 640. 667. 734.
Börnstein 44.
Borchers 682.
Borelli 422.
Bose 371.
Boudouard 444. 675 f.
Boyle 41. 56. 148. 159. 163. 208. 216. 218. 227.
Braun 648. 685.
Bravais 82. 87.
Bredig 197. 265. 317. 387. 415. 496. 559. 691. 697.
Bremer 626.
Brillouin 232.
Brodie 662.
Brown 114. 411.
Brückner 556.
Brühl 271. 309 ff. 313 f.
Bruner 154.
Brunner 572.
Buchböck 570.
Bucherer 677.
Buchkremer 108.
Buchner 298.
Buckingham 387.
Bürckle 556.
Buff 660.
Bugarszky 675. 690 f.
Bunsen 72. 200. 477. 584. 638. 660. 690. 724 ff. 731.
Buss 556.
Buys Ballot 342.

C.

Cagniard de la Tour 68. 70.
Cailletet 57. 236. 272.
Cain 447.
Callendar 12.
Cannizzaro 345.
Carey Lea 197.
Carnot 16. 17. 24.
Carrara 311. 374. 382.
Caspari 714.
Cauchy 309. 316.
Chaperon 139.
Chapin 531.
Chappuis 131.
Chatelier, Le 47. 48. 49. 213. 240. 443. 463. 598. 636. 645. 650. 664. 671.
Chiminello 550.
Ciamician 174.

Claisen 565.
Clapeyron 23.
Clark 681. 688. 698.
Clausius 16. 17. 19. 24. 29. 62. 64. 147. 207 f. 214. 222. 233. 241. 308. 317. 329. 379. 407. 418. 429. 662.
Clelland, Mc. 395.
Clément 53.
Coehn 715. 720.
Cohen 539. 542. 568. 621. 657. 691.
Cohn 257. 315. 361.
Collan 559.
Conrad 556.
Conrady 311.
Constam 717.
Coppet 152.
Cornu 202.
Cottle 551.
Coulomb 391.
Couper 284.
Crafts 67. 250. 255.
Curie 82. 88. 392.
Czapski 689.

D.

Daguerre 728.
Dale 108. 308.
Dalton 32. 33. 35. 36. 42. 45. 61. 65. 67. 116. 156. 177. 434. 437. 440. 463. 468. 478.
Dammer 304.
Danneel 697.
Daniell 681. 685 ff. 694. 703 f.
Davy 282.
Debray 463. 465.
Delaroche 46.
Demerliac 72.
Demuth 257.
Deslandres 205.
Desormes 53.
Deventer, van 148. 622. 628.
Deville 253. 346. 348. 442. 469. 660. 661.
Dewar 70.
Dieterici 12. 167. 169. 170.
Ditte 645.
Dixon 557. 663 f. 665. 727.
Dobbie 340.
Döbereiner 187.
Dolezalek 119. 167. 168. 694 ff. 714.
Donnan 551. 557.
Dony-Hénault 718.
Dorn 673.
Draper 194. 724.
Drude 91. 315. 317. 382. 408. 416.
Duane 720.
Dühring 65.
Dufet 124.
Duhem 112. 119.
Dulong 54. 179 f. 314.
Dumas 250. 253. 256.
Dutoit 375.

E.

Earp 325.
Eder 722. 724 f. 728.
Elbs 682. 717.
Ende, v. 495.
Engler 662.
Englisch 728.
Eötvös 272 f.
Esson 432. 542.
Euler 372.
Evans 556.
Ewan 167. 385.
Eykmann 154. 257. 260. 311. 351.

F.

Fabinyi 260. 680.
Fanjung 649.
Faraday 277. 317. 354. 356. 390. 391. 415. 678 ff. 681. 698. 718.
Farkas 680.
Favre 586.
Fedorow 87.
Fehling 323. 330. 722.
Ferche 75.
Ferratini 174.
Fick 159. 160.
Fischer, W. 75.
Fittig 529.
Fleury 536.
Fock 124.
Förster 402.
Fourier 159.
Fournier 54.
Frankenheim 87. 98.
Frankland 200. 286.
Fresnel 91.
Freudenberg 711.
Freyer 658.
Friedel 439 f.
Friedländer 573.
Friedrich 220. 221. 227.
Frowein 626. 636.
Fuchs 260. 266. 267.

G.

Gadolin 82.
Gahl 119.
Galitzine 416.
Garelli 174.
Gattermann 99. 717.
Gauss 5. 80.
Gautier 179.
Gay-Lussac 41. 42. 45. 149. 159. 178. 251. 724.
Georgewics 131.
Gernez 333. 573.
Gernhardt 267.
Gibbs 28. 432. 459. 480. 598 ff. 605. 616. 641. 651.
Gladstone 108. 308. 384. 411 f. 518.
Glaser 717.
Gockel 689.
Goldberg 731. 733.
Goldschmidt 277. 350. 473. 556.
Gomberg 284.
Goodwin 707.
Gouy 139.
Graham 159. 304. 408. 411 ff. 586.
Grebe 340.
Griffiths 13. 62.
Groshans 65.
Groth 342.
Grotrian 63.
Grove 101. 687. 691.
Gubser 377.
Guldberg 145. 305. 395. 429 ff. 446. 450. 464. 469. 490. 526. 534. 540. 560. 629. 655.
Guthrie 127. 128.
Guye 220. 221. 227. 272. 274. 275. 327. 338.

H.

Haber 663. 682. 718.
Habermann 256.
Hahn 444.
Hall 541.
Hallock 129.
Hallwachs 302. 382.
Hamburger 136.
Hansen, v. 717.
Hantzsch 294. 299. 556. 565.
Harcourt 432. 542.
Harden 178.
Hartley 340.
Hartmann 386.
Hausrath 264.
Hautefeuille 433. 645. 660.
Hauy 79. 80.
Hedin 136.
Heide, van der 615.
Heilborn 70. 327.
Heintz 125.
Helm 657.
Helmholtz, H. v. 4. 10. 16. 28. 29. 115. 317. 380. 391. 444. 558. 667. 684. 685. 689. 690 f. 692 f. 711. 732.
Helmholtz, R. v. 119.
Hemmelmayer, v. 417.
Hemptinne 545. 677.
Hendrixson 483. 642.

Henrichsen 318.
Henry 143. 155. 156. 268.
Henry, L. 294. 324. 477 ff.
Henry, P. 550. 559. 562. 638.
Hertz 65. 389. 677.
Hess 582. 586.
Hesse 323.
Hessel 82.
Heycook 403 ff.
Heydweiller 504. 643.
Hibbert 411 f.
Hintze 342.
Hittorf 360 f. 392. 678. 709.
Hjelt 559.
Hoff, van't 115. 125. 132. 140. 148. 150. 154 ff. 168. 171 f. 259. 264. 269 f. 287. 289. 294. 296 f. 335. 351. 352. 360. 365. 426. 432. 446. 457. 476. 478. 486. 487. 493 f. 503. 511. 542. 543. 549. 551 ff. 554 f. 598. 615. 616. 618. 620. 622. 623. 624. 625. 626. 628. 629. 630. 636. 637. 640. 648. 653. 656. 662. 663. 669. 674. 675. 691. 693. 720.
Hofmann 251 f. 256. 660.
Hohmann 448. 555 f.
Hoitsema 275. 523.
Holborn 358.
Hollemann 260.
Hollmann 466. 565.
Hoppe-Seyler 662.
Horstmann 43. 304. 432. 464 ff. 468. 588. 598. 636. 660. 667.
Hudson 563 f.
Hulett 647.
Huyghens 91.

I.

Isambert 466 ff.

J.

Jaeger 318. 681.
Jahn 316. 387. 526. 586. 677. 689. 692.
Jakowkin 484 f.
Jamin 314.
Jellet 432. 450. 452. 498. 510.
Jolly 44. 46.
Jones 264. 455.
Jordan 87.
Jorissen 662 f.
Joule 10. 12. 15. 45. 216. 219. 241. 369. 679.
Judson 551.
Jungfleisch 157. 482.

K.

Kahlbaum 63. 65. 178. 327.
Kahle 681.
Kajander 570 f.
Kammerlingh Onnes 248.
Kannonikoff 310. 384.
Kaufler 489.
Kaufmann, W. 392 f.
Kawalki 373.
Kay 563.
Kayser 200. 202. 203. 205. 388.
Kékulé 286. 291 f. 320. 345.
Kellas 557.
Kelvin 647.
Kenzie 336.
Kiliani 711.
Kirchhoff 75. 93. 115. 118. 119. 200. 628. 638.
Kistiakowsky 561.
Kleber 322.
Klemenčič 418.
Klobukow 260.
Knietsch 661.
Knoblauch 552. 561.
Knorr 564.
Knüpffer 696.
Koch, R. 414.
Kock 340.
Koelichen 548.
Köppe 136.
Kohlrausch 302. 306. 358. 359. 360. 363 ff. 368. 369. 372. 375. 494. 504. 528. 637. 643. 681.
Kohr 528.
Konowalow 112. 448. 481.
Kopp 180. 181. 183. 303 f. 332. 345 f.
Krapiwin 374.
Krause 257.
Kroenig 207.
Krüss 340.
Kuenen 120. 246.
Küster 126. 175. 245. 270. 275. 378. 518. 563. 564. 717.
Kundt 54. 110. 213.
Kuntze 489.
Kuriloff 491. 533.

L.

Laar 564.
Lagergreen 131.
Landauer 200.
Landolt 6. 44. 108. 110. 308. 310. 316. 329. 333 f. 338. 386. 540. 567 f.
Langer 47. 255. 441.
Langevin 394. 396 f. 399.
Laplace 54.
Laszczynski 374.
Lavoisier 6.
Lea, Carey 197.
Lebedew 418.
Lecoq de Boisbaudran 202.
Leduc 44. 220. 250.
Lehfeldt 119.
Lehmann, O. 99. 120. 186. 620.
Lellmann 510. 518.
Lemery 422.
Lemoine 433 f. 732.
Lenssen 536.
Lenz 331.
Levy 382. 540.
Lidbury 573.
Liebenow 406. 407. 714.
Liebermann 342.
Liebig 267. 277.
Liebisch 80. 82. 89. 92. 93.
Linck 197.
Linder 489.
Linebarger 274. 316. 410. 413. 646.
Lipowitz 125.
Ljubavin 412.
Lodge 369.
Loeb, M. 364. 667.
Loeb, W. 136. 364. 677. 682. 717.
Loew 662.
Loewel 627.
Loewenherz 262. 503. 531. 541. 545. 615.
Löwenthal 536.
Löwy 181.
Longinine 328.
Loomis 264.
Lorentz, H. A. 247 f. 308. 393.
Lorenz, L. 308.
Lorenz, R. 194. 682.
Loschmidt 420. 598.
Lottermoser 415.
Loven 532.
Luckow 714.
Ludwig 719.
Lüdeking 413.
Lüdin 12.
Lüpke 677.
Luggin 730.
Lummer 54.
Lunge 257.
Lussana 46. 172.
Luther 728 f. 733.

M.

Mach 10.
Maey 405.
Magnanini 350. 518.
Magnus 161.
Malagnini 350.
Malfatti 257.
Mallard 47. 48. 240. 664.
Maneuvrier 54.
Marbach 82.
Marckwald 292. 323. 336. 733.

Margottet 660.
Margules 58. 119.
Marignac 107. 586.
Mariotte 41. 56. 148. 159. 163. 208. 216.
Markownikoff 331.
Marshall 62. 328.
Mascart 314.
Massieu 28.
Mathias 236. 241. 272.
Maxwell 6. 207. 214 f. 233. 389. 398. 419. 555. 677.
Mayer, J. R. 10. 16. 52.
Mazotto 128.
Mendelejeff 69. 188. 190. 191. 198. 203. 519.
Mensching 255.
Menschutkin 447 f. 498. 569.
Merz 556.
Meslin 232.
Meyer, C. 254.
Meyer, Fr. 255.
Meyer, G. 404. 693.
Meyer, K. 243.
Meyer, L. 187 f. 192. 194. 197. 332. 664.
Meyer, O. E. 207. 215.
Meyer, R. 342.
Meyer, St. 318.
Meyer, V. 47. 252. 254 ff. 257. 277. 441. 552. 658.
Meyerhoffer 615 f. 623.
Miculescu 12.
Miller 694.
Minnigerode 82. 93.
Miolati 125. 376.
Mitscherlich 96. 182. 184. 187. 333. 465.
Mohr 302. 346.
Moissan 621.
Moisson 179.
Moore 573.
Morley 44. 250.
Morris 411.
Moser 693.
Mosotti 308. 317. 418.
Müller, A. 415.
Müller, P. Th. 540.
Müller-Erzbach 465 f.
Muthmann 489.

N.

Naccari 638.
Nasini 311.
Natanson, E. 437.
Natanson, L. 437.
Natterer 57.
Naumann 82. 285. 586.
Nernst 63. 185. 143. 152. 157. 159. 163. 169. 256. 263. 268. 269. 275. 315. 323. 364. 366. 367. 373. 374. 382. 392. 393. 444. 448. 453. 473. 478. 482. 555. 560 f. 591. 633. 693. 700. 702. 705. 708. 709. 711. 714. 719.
Neuberg 257. 441.
Neumann, F. E. 77. 180. 682.
Neville 403 ff.
Newlands 192.
Newton 6. 282. 391. 400. 422. 669.
Nietzki 341.
Nilson 179. 180. 198. 254. 284.
Nobel 414.
Nörremberg 94.
Noyes, A. A. 510. 521 ff. 528. 532. 541. 550. 551. 554. 555. 567. 571.

O.

Ober 489.
Oberbeck 416.
Ochs 710.
Oeconomides 340.
Oeholm 370 f.
Ogg 533.
Ogier 349. 640.
Ohm 15. 656. 679. 685.
Olszewski 70.
Ortloff 197.
Osaka 540. 715.
Ostwald 35. 98. 105. 113. 129. 176. 182. 261. 290. 302. 318. 332. 344. 345. 358. 362. 366. 385. 387. 493. 496 f. 501. 503. 509. 511. 513. 514. 517. 536. 538. 540. 543. 545. 546 f. 557. 559 f. 566. 582. 585. 586. 598. 616. 670. 677. 709. 711.
Otto 304.
Oudemans 387.

P.

Paalzow 680.
Pagliani 638.
Palmaer 539. 703.
Pareau 465.
Parrot 159.
Pasteur 92. 336.
Pawlewski 70. 120.
Péan de St. Gilles 445 f. 560.
Pebal 348.
Pekár 274.
Peltier 679.
Perkin 317.
Pernet 12.
Perrot 254.
Peters 710.
Petersen 331. 587. 595. 642.
Petit 179 f.
Petterson 154. 179. 180. 198. 254. 284.
Pfaundler 429.
Pfeffer 134 ff. 146. 148. 151. 409. 414.
Philip 316.
Piccard 330.
Pickering 519.
Pictet, R. 673.
Picton 489.
Piloty 284.
Planck 24. 421. 493. 598. 649. 700.
Planté 694.
Pockels 70. 124.
Poincaré 680.
Ponsot 146.
Poynting 248.
Preuner 441. 444. 697.
Pringsheim 54. 726.
Prout 192.
Pulfrich 108. 306.

R.

Rabe 566.
Ramsay 65. 66. 67. 70. 75. 154. 190. 192. 235. 240. 273 f. 326 f. 403.
Raoult 146. 150. 151 ff. 173. 260. 264 f. 269. 271. 351. 380. 457. 486. 608.
Rathke 667. 670. 675.
Ratz 316.
Raveau 231. 232. 244.
Rayleigh 44. 103. 207. 213. 250.
Recoura 271.
Reformatzky 413.
Regnault 44. 46. 57. 62. 63. 118. 119. 142. 170. 180. 181. 219. 223. 250. 251. 406. 603. 609. 635.
Reicher 360. 493. 543. 544. 620. 623. 624.
Reinders 556.
Reinganum 162. 244. 408.
Reinold 416.
Reinitzer 98.
Retgers 121. 123. 184 ff. 303. 342.
Richardson 438.
Riecke 205. 239. 247 f. 392 f. 598. 600. 617. 650.
Rigollot 725.
Rive, de la 570.
Rodger 332.
Röntgen 54. 405. 415.
Roloff 163. 167. 262. 484. 487. 722. 723.
Roozeboom 128. 461. 488. 603. 605. 606. 608 ff. 615 f.
Roscoe 178. 724 ff. 731.
Rose 125. 637.
Rossignol 551.
Roth 216. 472.
Rothmund 466. 472.

Rowland 12. 202.
Rudberg 129.
Rudolphi 494.
Rücker 416.
Rüdorff 152.
Rühlmann 309.
Runge 202. 203. 205.
Rutherford 395.
Rydberg 194. 197. 202.

S.

Sabanejeff 410 ff.
Salet 348. 518.
Sarreau 47. 48.
Schall 257.
Schaum 98.
Scheffer 370.
Schenck 99. 262. 274.
Schlegel 660.
Schleiermacher 215.
Schliemann 510.
Schmidt, G. C. 120. 131. 322.
Schneider, v. 329.
Schoenbein 661. 662.
Schoenfliess 63. 82. 87. 560. 591.
Schoop 257.
Schreber 640.
Schreinemakers 615.
Schröder 305.
Schütt 108.
Schütze 340 ff.
Schützenberger 663.
Schumann 66.
Schuster 124.
Schwartz 524.
Schwarz 97.
Seubert 192.
Shields 278. 516 f. 548.
Siedentopf 416.
Silbermann 586.
Silow 315.
Skraup 348. 452.
Smale 315. 691.
Sohncke 87.
Soleil 333.
Sommerfeldt 130.
Soret 719 f.
Soxhlet 266.
Specketer 712.
Spohr 536. 538. 543.
Sprengel 261. 302.
Spring 129. 172. 404. 458. 570 f.
Stadt, van der 148. 628.
Staigmüller 192.
Stark 394. 395.
Stefan 215.
Steinwehr, v. 586. 595.
Stenger 110.
Steno 77.
Steudel 332.
Stillmann 154.
Stock 174.
Stohmann 320 ff.
Stracciati 12.
Streintz 402. 695 f.
Suain 154.

T.

Tammann 73. 99. 100. 101. 119. 135. 136. 137. 245. 403. 410. 573. 617. 620.
Thénard 724.
Thiele 292 f. 322.
Thomas 114. 239.
Thomsen 107. 115. 171. 191. 194. 318 f. 590. 596 f. 638. 642. 667. 685.
Thomson, J. 71. 216. 219. 241. 511. 586.
Thomson, J. J. 395. 399. 421.
Thomson, W. 45. 71. 72. 75. 241. 417. 618 f. 684. 685. 691.
Thorpe 332.
Toepler 194. 197.
Tollens 324.
Tolloczko 270.
Topsoë 184.
Townsend 395. 398.
Traube, H. 92.
Traube, J. 381.
Traube, M. 184. 136. 662.
Trevor 536. 539.
Trey 540.
Troost 253. 645.
Trouton 328. 329.
Türin 693.

U.

Urech 536.

V.

Valson 383. 384.
Vernon 325 f.
Vieille 47. 48. 664.
Vignon 125.
Villard 70. 472.
Visser 72. 73.
Völlmer 637.
Vogel, E. 340. 730.
Vogel, H. W. 338. 722. 730.
Voigt 93. 243.
Voigtländer 413.
Volta 681. 686.
Vries, de 136. 259.

W.

Waage 395. 429 ff. 446. 450. 464. 469. 490. 526. 534. 540. 560. 629. 655.
Waals, van der 65. 116. 206. 207. 216. 218 ff. 226 ff. 240. 258. 272. 274. 304. 326 f. 416. 417. 419. 420. 598.
Wagner 197. 519.
Wakemann 501.
Walden 387. 496.
Walker 131. 191. 496. 498. 516 f. 541. 551. 563. 567.
Wallach 342.
Warburg 211. 718.
Warder 543.
Wason 551.
Waterman 179.
Waterston 206.
Weber, H. F. 179.
Weber, W. 5.
Werner 299. 375 ff.
Weston 681.
Whitney 489. 524. 571.
Wiebe 11. 63.
Wiechert 392.
Wiedemann, E. 46. 49. 199. 413.
Wiedemann, G. 318. 387. 465.
Wijs 503. 548.
Wild 662.
Wildermann 556. 726. 732.
Wilhelmy 432. 536.
Will 265.
Williamson 429.
Wilsmore 712.
Wilson 395.
Winkelblech 378.
Winkler 180.
Wirkner, v. 63. 65.
Wislicenus 277. 293. 296. 565.
Wiss 476.
Witt 341. 489.
Wittwer 732.
Wladimiroff 136.
Wöhler 277.
Wollaston 33.
Wood 125. 129.
Worm-Müller 680.
Wroblewski 219.
Wüllner 63. 148.
Würfel 275.
Würtz 441.

Y.

Young 60.
Young, S. 63. 65. 66. 67. 70. 75. 114. 234 ff. 240. 244. 326. 327.

Z.

Zacharias 489.
Zaitschek 447.
Zanninovich-Tessarin 374.
Zawidzki 119.
Zeleny 395. 396. 399.
Zelinsky 374.
Zettel 621.
Zsigmondy 416.
Züblin 255.
Zunino 350.

Sachregister.

A.

Abscheidung von Metallen, elektrolytische 717.
Absolute Temperatur 45.
Absoluter Nullpunkt 45.
Absorption des Lichtes 338.
— photochemische 721.
Absorptionsbanden 339.
Absorptionsgesetz 155. 478.
Absorptionskoeffizient 338. 477.
Absorptionslinien 339.
Absorptionsspektra 386.
Abstand der Atome im Molekül 290. 296.
Acetylenbindung 298.
Achsen, kristallographische 81.
— optische 90.
Achseneinheiten 78.
Additive Eigenschaften 105. 380.
Adiabatische Vorgänge 29. 53.
Adsorptionserscheinungen 131.
Adsorptionswärme 131.
Aequivalenz, chemische 680.
Aetherschwingungen 721.
Aethylenbindung 297.
— Wärmewert derselben 321.
Aetzfiguren 88. 89.
Affinität 34. 279. 422. 507.
— Maass der 672.
Affinitätsbestimmung 674.
Affinitätsgrösse und elektromotorische Kraft 691.
Affinitätsgrössen organischer Säuren 496. 497. 498. 499. (Tab.).
Affinitätslehre, elektrochemische Theorie 282.
Affinitätsrest b. Kohlenstoff-Doppelbindungen 292.
Affinitätsrichtungen 280.
Aggregatzustand, fester 70.
— flüssiger 59.
— gasförmiger 40.
Aggregatzustandsänderungen 587.
Akkumulatoren 689. 694. 714.
— und Thermodynamik 694 ff.
Aktinometer 723 ff.
— elektrochemisches 725.
Aktinometrie 723.
Aktion und Reaktion 650.
Aktivierter Sauerstoff 661.
Allotrope Umwandlung 97. 619.
Allotropie 275.
Amorpher Zustand 75. 99.
Ampere 682.
Anfangsgeschwindigkeit von Reaktionen 555.
Anionen, Definition 354.
Anisotropie der Kristalle 91.
Anthracenpikrat 474.
Antozon 662.
Arëometer 302.
Arbeit, Definition 14.
— elektrische 682.
— maximale 17 f. 20. 23.
— — analytische Formulierung 26. f.
Arbeitsfähigkeit 25.
— Temperaturkoeffizient der 23.
Assoziation 243. 248. 272. 669.
Atom 34. 176.
Atomdispersion 311 (Tab.).
Atomgewicht 176.
— Berechnung desselben aus Gasdichten 257.
Atomgewichte, Einheit der 35.
Atomgewichtstabelle 36. 189 f.
Atomistische Theorie der Elektrizität 389.
Atommagnetismus 318. 387.
Atomrefraktion 311 (Tab.). 384.
Atomrotation 318.
Atomtheorie 34. 176 ff.
Atomvolumina der Elemente 196 (Tab.).
Atomwärme 179 f.
Auflösung fester Stoffe 147. 471. 531. 571. 636. 665.
— von Gasen 638.
— von Metallen 571. 701.
Ausdehnungskoeffizient 253.
Ausfällen eines Metalles 708.
Auskristallisieren von Lösungen 144. 147. 485.
— des gelösten Stoffes 486.
Autokatalyse 559.
Autoxydation 662.
Avogadrosche Regel 42. 179.

B.

Bandenspektrum 200.
— der Metalloide 204.
Bathochrome Gruppen 340.
Bau der Moleküle und physikalische Eigenschaften 300.
Becquerelstrahlen 392. 401.
Benzolbindung 292.
— Wärmewert derselben 321.
Benzolring 284. 291. 293.
Benzoltheorie 291.
Berthelots Bombe 592.
Berührungselektrizität 719.
Beweglichkeit der Ionen 361. 364 (Tab). 369. 387.
— der Luftionen 396.
Bewegungsgleichung eines materiellen Punktes 13.
Bildungsenergie, freie 674.
Bildungswärme 197. 591 (Tab.).
Bleiakkumulator 697. 714.
Bleichprozess 721.
Bleisalze, Elektrolyse der 714.
Bodenkörper 473.
Bombe, kalorimetrische 592.
Boyle-Mariottesches Gesetz 41.

Brechungskoeffizient für unendliche Wellenlängen 309. 316.
— für Chlorkalium 384 (Tab.).
Brechungsvermögen 306. 310 (Tab.).
— der Kristalle 91.
— molekulares 384.
— spezifisches 107. 308.
— von Mischungen 107.
— von Salzlösungen 383.
Bromsäure, Bromwasserstoff 551. 567.

C.

Chemilumineszenz 199.
Chlorierung durch Elektrolyse 717.
Chlorknallgas 722. 724. 726.
Chlorknallgasaktinometer 724.
Chlorophyll 721.
Chlorsilberaktinometer 724.
Chlorwasserstoffmethyläther, Dissoziation 439 (Tab.).
Chromophore 341.
Cisstellung der geometrischen Isomerie 298.
Clarkelement 681. 696.
Coulomb 680.

D.

Dämpfung eines Systems 575.
Daguerreotypie 728.
Daltons Gesetz 32. 42. 61. 478.
Dampfdichtebestimmung 249 ff.
— bei sehr hoher Temperatur 253.
— bei vermindertem Druck 256.
Dampfdichten, abnorme 345.
Dampfdruck des Eises 609.
— des Wassers 607.
— fester Stoffe 73.
— flüssiger Stoffe 59.
— gasförmiger Stoffe 239 (Tab.).
— von Gemischen 111.
— von Kolloiden 410.
— von Lösungen 138. 146. 476.
Dampfdruckerniedrigung 264.
— relative 149. 151. 477.
Dampfdruckkurve 64.
— Vergleich verschiedener 65.
Dampfspannung 60. 149.
— bei der Umwandlungstemperatur 624.
— konzentrierter Lösungen 167 (Tab.).
Dampftension s. Dampfdruck.
Daniellelement 681. 685. 704.
Dehnbarkeit 197.
Dehnungskonstante der Kristalle 93.
Depolarisatoren 688.
Destillation, fraktionierte 113.
— isotherme 115 ff. 161. 164.
Dialyse 415.
Dichte der Moleküle 418.
— des Wasserdampfes 68.
— fester Körper 302. 305 (Tab.).
— flüssiger Gemische 106.
— von Flüssigkeiten 301.
— von Mischkristallen 123 (Tab.).
— von Salzlösungen 380.
Dielektrika (Theorie von Clausius-Mosotti) 308. 317.
Dielektrizitätskonstante 308. 314. 315 u. 316 (Tab.). 456.
— und dissoziierende Kraft 374 (Tab.).
Diffusion der Gase 214.
— der Kolloide 409 (Tab.).
— der Luftionen 398.
— gelöster Stoffe 248.
— von Elektrolyten 366.
Diffusionskoeffizient 160. 215. 248 (Tab.). 368. 370 u. 371 (Tab.). 398.
Diffusionstheorie der Elektrolyte 366.
Diffusionsvermögen fester Körper 172.
Dilatationsellipsoid 89.
Dimensionen der Moleküle 415.
Dimorphie 96.
Dispersionstheorie 316.
Dissoziation, Definition 346.
— der Ester 448 (Tab.).
— der Kohlensäure 443 (Tab.).
— des Ammoniumhydrosulfids 467 (Tab.).
— des Ammoniumkarbaminats 468.
— des Arsenwasserstoffs 554 (Tab.).
— des Chlorwasserstoffmethyläthers 439 (Tab.).
Dissoziation des kohlensauren Kalks 464 (Tab.).
— des Lösungsmittels 643.
— des Stickstoffdioxyds 437. 639.
— des Wassers 503. 644.
— elektrolytische 351. 365. 492.
— — und chemische Natur 494.
— fester Stoffe 463. 467. 635. 637.
Dissoziation gelöster Stoffe 353. 453. 473. 641.
— hydrolytische 353. 514. 516 (Tab.). 541.
— in Lösungen 452.
— stufenweise 442. 465.
— von Gasen 345. 347. 436. 638.
Dissoziationserscheinungen, Häufigkeit 441.
Dissoziationsgrad 346. 357. 359 (Tab.). 493.
— äquivalenter Lösungen 495.
— der Essigsäure 493 (Tab.).
Dissoziationsisotherme 437. 493.
Dissoziationskonstante 436. 505.
Dissoziationsprodukte, Einfluss eines Ueberschusses 440.
Dissoziationsspannung 461. 464 (Tab.).
Dissoziationswärme 595 (Tab.). 597. 640 (Tab.). 642.
Dissoziationszustand von Gasen 350. 641.
Dissoziierende Kraft 271. 455. 569.
— und Dielektrizitätskonstante 374 (Tab.). 456.
Doppelsalz 121. 185. 476. 488. 530. 622.
Doppelsalzbildung 185. 622.
Doppelverhältnisse, Gesetz der rationalen 79.
Drehung der Polarisationsebene 91. 317. 333. 387.
Drehungsvermögen 91. 317. 333. 386.
— der Kristalle 91.
— magnetisches 387.
— molekulares 334.
— natürliches 386.
— spezifisches 334.
Druckkoeffizient der Siedepunkte 68 (Tab.).
Druck, osmotischer, s. Osmotischer Druck.

Druck, reduzierter 229. 236 (Tab.).
— und Gleichgewichtszustand 648.
— ungleichförmiger 650.
Dualistische Auffassungsweise 281.
Dynamomaschinen 680.
Dystektische Gemische 128.

E.

Effusion 347.
Eigenschaften, additive 105. 120. 180. 318. 343. 360. 363. 371. 384. 387.
— allgemeine, der Stoffe 344.
— der Elemente in Bez. auf das periodische System 197.
— der festen Körper 70.
— der Flüssigkeiten 59.
— der Gase 40.
— einseitige 110.
— kolligative 345.
— konstitutive 344. 388.
— magnetische und diamagnetische 197. 318.
Einheitsflächen 78.
Einheitskanten 79.
Einseitige Eigenschaften 110.
Einwirkung, chemische, und osmotischer Druck 455.
Eisenchlorid, Hydrate des 610.
Elastizitätskonstanten der Kristalle 93.
Elektrische Arbeitsleistung 682.
— Energie 680.
— Ladung eines Ions 389. 420.
Elektroaffinität 378.
Elektrochemie I. 676.
— II. 682.
— III. 648.
— und I. Hauptsatz 683.
Elektrochemische Theorie 282.
Elektrode, umkehrbare 687 f. 707.
Elektrolumineszenz 199.
Elektrolyse 677. 679.
— der Bleisalze 714.
— Theorie der 711.
Elektrolytische Leitung 353. 677 f.
Elektromotorische Kraft 679. 686 f.
— — thermodynamische Berechnung 688 ff. 693.
— — und chemisches Gleichgewicht 696.
Elektromotorische Kraft von Akkumulatoren verschiedener Säuredichte 696 (Tab.).
Elektronen 391. 682.
— freie 392.
Elektrostriktion 382. 407.
Elementaranalyse 176.
Elementarteilchen, elektrische 390.
Elemente 7. 35.
— galvanische 680.
— — als chemisches System 697.
— — umkehrbare 686.
— — unpolarisierbare und polarisierbare 687.
— Haupt- und Nebenserien der 203 (Tab.).
— periodisches System der 187—194 (Tab.).
— positive und negative 400.
— Schmelzpunkte der 195 (Tab.).
— Tabelle der 35—37.
Enantiomorphie 82. 296.
Energie, elektrische, Zufuhr der 676.
— — Verwandlung von chemischer in 688.
— freie 28. 673.
— gebundene 7. 28. 210.
— gesamte 7. 28.
— kinetische 14. 210.
— Maasse der 10.
— potentielle 14.
— Umwandlung der 577.
— Wärme u. chemische 666.
Energiegehalt eines Gases 45.
Entflammungen 657.
Entglasung 100. 458.
Entropie 29.
Entstehung eines galvanischen Stromes 698.
Entwickler 728 f.
Entwicklungsdruck 466.
Entzündungstemperatur 658.
Erzeugung elektrischer Energie durch chemische Systeme 680.
Essigsäuredampf, Partialdruck 480 (Tab.).
Esterbildung 425. 447 (Tab.). 454 (Tab.). 562 (Tab.).
Esterverseifung 542.
Eutektische Mischung 127.
Explosion 288. 657. 664.
Explosionswelle 665 (Tab.).
Explosivstoffe 443. 665. 666 (Tab.).
Extinktion, photochem. 725.

F.

F (Faraday) 680.
Faradaysches Gesetz 356. 678. 680.
Farbe der freien Ionen 197.
— der Gase 348.
— und Lichtabsorption 385.
Farbenreaktionen 517.
Farbstoffe, Theorie 340.
Färbeprozess, Theorie 489.
Färbungen, adjektive 489.
Ferment, anorganisches 559.
Feste Lösungen 171. 457.
Flächenwinkel, Konstanz der 77.
Flammentemperaturen 591.
Flüssige Gemische, thermodynamische Behandlung 114.
Flüssigkeiten, allgemeine Eigenschaften der 59.
Flüssigkeitsketten 680.
Fluorbenzol 235 (Tab. der Dampfdichte).
Fluoreszenz 342. 387. 730.
Fluorophore 342.
Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion 664.
Fraktionierte Destillation, Theorie 113.
— Kristallisation 124.
Fumarsäure 297.
Fundamentalflächen 78.
Fundamentalkanten 79.

G.

Gallerte 412.
Galvanische Stromerzeugung, Theorie 703.
Galvanisches Element 680. 685.
— — betrachtet als chemisches System 697.
Gasdichte (Tab.) 44.
— Berechnung von Atomgewichten aus der 257.
Gasdichtebestimmung 250.
Gase, allgemeine Eigenschaften der 40.
— Dilatation der 51.
— Energieinhalt 45.
— glühende, Leitfähigkeit 378.
— Kompression der 51.
— indifferente, Einfluss 440.
— ionisierte, Leitfähigkeit 396 (Tab.).
— spezifische Wärme der 46.
— spezifische Wärme bei sehr hoher Temperatur 47.

Gase, Thermodynamik der 49.
— thermodynamische Behandlung stark komprimierter Gase 58.
— und Lösungen 586.
— Verhalten bei höherem Druck 55. 215.
— Verhältnis der spezifischen Wärmen von 52.
Gasgemische 101.
Gasgesetze 41.
Gasketten 709.
Gaskonstante, Berechnung 52.
Gay-Lussacsches Gesetz 41. 42.
Gefrierapparat 261.
Gefrieren von Gemischen 124.
Gefrierpunktsbestimmung 260 f. 263.
— von Gemischen 125 ff.
— von Kolloiden 410.
Gefrierpunktserniedrigung 260.
— molekulare 153. 154 (Tab.). 486.
— und osmotischer Druck 167 (Tab.).
Gefrierpunkt von Lösungen 145. 153. 485.
Gegenkraft, elektromotorische, s. Polarisation.
Gelatinieren 412.
Gemisch, physikalisches 30 f. 101.
— gleichioniger Elektrolyte 499.
— racemisches 335.
Gemische, flüssige 105 ff.
— — Gefrierpunkt 125.
— — optisches Verhalten 107.
— von konstantem Siedepunkt 114.
Gesamtenergie 7. 28.
Geschwindigkeit der Ionen 361. 364 (Tab.). 369.
— der Kathodenstrahlen 393.
— Luftionen 396.
— der Moleküle 209.
Geschwindigkeitskoeffizient 428. 569 (Tab.).
Gesetz, Definition 2.
— der Absorption (Dalton) 155. 478.
Gesetz der chemischen Kinetik 427.
— der chemischen Massenwirkung 422.
— der chemischen Statik 428.
Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen 32. 176.
— der konstanten Wärmesummen 582.
— der Konstanz d. Flächenwinkel (Steno) 77.
— der Lösungen, Gültigkeitsbereich 163.
— der maximalen äusseren Arbeit 20. 26.
— der rationalen Doppelverhältnisse 80.
— der rationalen Indices 79.
— der Unzerstörbarkeit der Energie 7.
— der Unzerstörbarkeit des Stoffes 6.
— des osmotischen Drucks 148.
— der Zonen 77.
— von Babo 149.
— von Boyle-Mariotte 41. 148. 208.
— von Dalton 32. 42. 61. 478.
— von Dalton und Henry 155.
— von Draper 199.
— von Dulong und Petit 179. 181.
— von Faraday 356.
— von Fick 160.
— von Gay-Lussac 41. 42. 149. 178.
— von Guldberg u. Waage 425 ff.
— von Henry 143.
— von Kohlrausch (unabhängige Wanderung der Ionen) 363.
— von Kopp 180. 303.
— von Maxwell (Verteilungsgesetz) 214.
— von Ohm 361.
— von van der Waals 218. 221 ff.
Gibbssche Phasenregel 599.
Gleichgewicht, chemisches 424.
— dynamisches 429.
— in homogenen flüssigen Systemen 445.
— in Lösungen 449. 492.
— in starren Systemen 457.
— thermodynamisches 30.
— und elektromotorische Kraft 696.
— unvollständiges 597. 627.
— vollständiges 460. 597. 616.
Gleichgewicht zwischen beliebigen Elektrolyten 501.
Gleichgewicht zwischen den Phasen des Wassers 602.
— zwischen einer flüssigen Phase und festen Stoffen 471.
— zwischen festen Stoffen und Lösungen 473.
— zwischen flüssigen und festen Lösungen 487.
— zwischen Flüssigkeit und Gas 59.
— zwischen Gasen 432.
— zwischen gasförmigen Phasen und festen Stoffen 463.
— zwischen Wasser und Schwefeldioxyd 605.
Gleichgewichtsbedingung, thermodynamische 29.
Gleichgewichtsdruck 462.
Gleichgewichtskoeffizient 433. 490.
— in Beziehung zum Massenverhältnis der reagierenden Stoffe 628.
Gleichgewichtszustand, chemischer 424.
— Abhängigkeit vom Massenverhältnis der Phasen 460.
— Einfluss der Temperatur und des Drucks auf den chemischen 647.
Grammkalorie 11.
Grenskurven 603.
Grenzwert der Leitfähigkeit 365.
Grösse, absolute, der Moleküle 419.
Grovesche Kette 687. 691.
Grundstoffe 7.

H.

Halbdurchlässige Wände 102. 133.
Halbschattenapparate 333.
Hauptsatz d. mechanischen Wärmetheorie, erster 7. 49. 577. 683.
Hauptsatz d. mechanischen Wärmetheorie, zweiter 15 ff. 55. 597.
— Zusammenfassung beider 25.
Hemiedrie 83.
Hittorfs Ueberführungszahlen 360. 363.
Hochofenprozess 645.
Holoedrie 83.
Homogeneität der Kristalle 76.
Homogene Systeme 426. 432.

Hydrate, Löslichkeit 473.
— des Eisenchlorids 610.
Hydratisomerie 377.
Hydrattheorie 519.
Hydrodiffusion 159.
— der Metalle 404.
Hydroketten 680.
Hydrolyse 514.
Hypothese, Definition 3.
Hypothese von Arrhenius 360.
— von Avogadro 42. 178. 211.
— von Liebenow (Leitfähigkeit von Legierungen) 406.
— von van't Hoff (feste Lösungen) 487.
Hypsochrome Gruppen 340.

I.

Ideale konzentrierte Lösungen 169 (Tab.).
Indexellipsoid 91.
Indices, Gesetz der rationalen 79.
Indikatoren, Theorie 517.
Induktion, photochemische 726.
Inhomogene Systeme 426. 458.
Inversion des Rohrzuckers 535.
Inversionskoeffizienten 536. 537 (Tab.).
Ionenbeweglichkeit 364 (Tab.). 369. 387.
Ioneneigenschaften, Systematik 388.
Ionen, freie 355. 388.
Ionen, komplexe 377. 524. 529 f.
Ionenkonzentration 493.
— Einheit 361.
Ionenreibung 361. 371.
Ionenwanderung, unabhängige 360.
Ionisation 394.
Ion und Elektron 390.
Isochoren 240.
Isodimorphe Mischungen 123.
Isodimorphie 122.
Isohydrische Lösungen 500.
Isomere, optische, Zerlegung derselben 335.
Isomerie 275.
— geometrische 296. 299.
— optische 295. 335.
— physikalische 96.
— räumliche 342.
Isomorphe Gemische 120. 122.
Isomorphe Gemische, Thermodynamik 129.
— Reihen 183 (Tab.).
Isomorphie, Grad 182. 184.
Isosmotische Lösungen 135. 158.
Isotherme 224 f.
— Vorgänge 19. 25.
Isotonische Lösungen 136.
Isotropie der Kristalle 91. 100.

J.

Jodwasserstoff, Bildung 433 ff. 435 u. 436 (Tab.).
— Zersetzung 733.
Joulesche Wärme 369. 679.

K.

Kadmiumelement 681.
Kalorie, mittlere 11,
— Umrechnung in Erg 13.
— Umrechnung in Literatmosphären 13.
Kalorimeter 585.
Kalorimetrische Bombe 592.
Kaltwarme Röhre von Deville 660.
Kantenrichtungen der Kristalle 79.
Kapillaraffinität 413.
Karbonylsauerstoff 303.
Katalyse 557.
— der Ester 540.
Katalytische Wirkungen 448. 570.
— — der kolloidalen Platinlösung 559.
— Wirkung der Glaswände 542. 553. 570.
— Wirkung des Wasserdampfes 663. 727.
— — der Wasserstoffionen 537.
Kathodenstrahlen 392.
— Geschwindigkeit derselben 393.
— Masse 393.
Kationen, Definition 354.
Kilogrammkalorie 13.
Kinetik, chemische 427. 534.
— — Gesetz der 429.
— — Literatur 556.
— heterogener Systeme 570.
Kinetische Natur des Gleichgewichts 573.
— Theorie der Flüssigkeiten 221.
— — der Gase 207.
— — der Lösungen 247.
— — der Moleküle 205.
Kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes 244.
— — von Gemischen 245.
Knallgaskette 691. 709. 713.
Kohäsion 93. 217.
Kohle, Verbrennungswärme 676.
Kohlensäure, Zerfall 443 (Tab.). 644.
Kohlenstoffatom, asymmetrisches 296. 334.
Kohlenstoffverbindungen 286 ff.
Kolligative Eigenschaften 345.
Kolloidale Lösungen 408.
Kolloide 408.
Kompensator der V. Meyerschen Birne 255.
Kompressibilität des Stickstoffs 57 (Tab.).
Kondensation durch Luftionen 399.
Kondensierte Systeme 618.
Konfiguration der Moleküle 296.
Konstitution der Moleküle 275. 288.
— Methoden zur Bestimmung 288.
— und Reaktionsgeschwindigkeit 556.
Konstitutive Eigenschaften 344. 388.
Kontraktion des Lösungsmittels durch Ionen 382.
Konvergenztemperatur 263.
Konzentrationsketten 693. 704 f.
Koordinationszahl 377.
Kräfte, chemische 278. 656.
Kreisprozess 9.
— mit einem idealen Gase ausgeführter 21.
— umkehrbarer 22.
— umkehrbarer, isothermer 20.
Kristall, Definition 76.
Kristalle, Ausbildung der 88.
— flüssige 98.
— optische Eigenschaften der 91.
— physikalische Eigenschaften der 89.
Kristallform 84 (Tab.). 342.
— und Zusammensetzung 343 (Tab.).
Kristallisation, fraktionierte 124.
— isotherme 130.
— Vorgang der 244 f.

Kristallisationsgeschwindigkeit 570. 657.
Kristallisierter Zustand 76.
Kristallographie, geometrische 76.
Kristallographische Symmetrie, Bestimmung 94.
Kristalloide 408.
Kristallolumineszenz 199.
Kristallstruktur, Theorien der 87.
Kristallsysteme 82. 90.
Kristallwasser 121.
Kristallwasserhaltige Systeme 621.
Kritische Daten 236 (Tab.). 327.
— — verglichen mit Fluorbenzol 237 (Tab.).
— Erscheinungen 68.
— Temperatur 69.
Kritischer Druck 69.
— Koeffizient 327.
— Punkt 226.
— — von Gemischen 120.
Kritisches Volumen 69.
Kryohydrate 127. 487.

L.

Ladung der Ionen 420. 421.
— — Transport der 723.
— eines Ions, absolute 421.
Legierungen 127. 403 ff.
— Leitfähigkeit 405 f.
Leitfähigkeit-Einheit 358.
Leitfähigkeit 197. 353. 364. 677.
— des reinen Wassers 504.
— glühender Gase 378.
— von Legierungen 405 f.
Leitung, metall. 402. 677.
— Theorie 407.
Leitungsvermögen, molekulares 358.
— der Essigsäure 493 (Tab.).
— des Ammoniaks 364 (Tab.).
— des Chlorkaliums 359 (Tab.).
— des Wassers 504.
— Grenzwert und Berechnung desselben 364.
Leuchtflammen 443.
Licht, chemische Wirkungen 721.
Lichtabsorption 388. 721.
— und Farbe 385.
Lichtäther 676. 721.
Lichtemission 199.
Lichtintensität 732.
Lichttheorie, elektromagnetische 309.
Lichtwirkung, lat. 722. 728.
Linienpaar 203.
Linienspektrum 200.
Literatmosphäre 13.
— Umrechnung in Kalorien 13.
Löslichkeit, auswählende 115. 135. 143. 147.
— bei der Umwandlungstemperatur 624.
— fester Stoffe 471. 521 (Tab.).
— theoretische Berechnung 713.
— von Flüssigkeiten, gegenseitige 481.
— von Hydraten 473.
— von Salzen, gegenseitige Beeinflussung 520.
Löslichkeitserhöhung 524.
Löslichkeitserniedrigung 152. 269. 521.
Löslichkeitskoeffizient 111. 477.
Löslichkeitsprodukt 524.
Lösungen, kolloidale 408.
— feste 171. 457. 488.
— Gesetz der, Gültigkeitsbereich 163.
— ideale konzentrierte 169 (Tab.).
Lösungen, isohydrische 500.
— isosmotische 135. 158.
— isotonische 136.
— metallische 402.
— und Gase 586.
— verdünnte 131.
— wässerige 352.
Lösungsmittel 132. 156. 270.
— aktive Masse 431.
— Beteiligung an der Reaktion 457.
— dissoziierende Kraft 271. 373 f. 455. 569.
— Einfluss 455.
Lösungstension 147. 471.
— elektrolytische 702.
Lösungswärme 147. 580. 588. 589. (Tab.) 597. 638.
Luft, spez. Gewicht 41.
Luftionen 394.
— Geschwindigkeit 396 (Tab.).
— Diffusion 398.
— Wertigkeit 399.
Luftthermometer 11. 255.
Lumineszenz 199.

M.

Maassystem 4.
— absolutes 5.
Magnetische Drehung der Polarisationsebene 317.
Magnetische Eigenschaften 197.
Magnetisierung eines chemischen Systems 677.
Magnetismus 318.
Maleïnsäure 297.
Manokryometer 73.
Masse, aktive 428. 432. 633.
— — eines festen Stoffes 464. 469.
— — der Ionen 492. 525.
— der Kathodenstrahlen 393.
Massenverhältnis, Einfluss des 459.
Massenwirkung, chemische 422.
— Gesetz der, kinetische Ableitung 427.
— — — thermodynamische Ableitung 632.
Massenwirkungsgesetz 425. 431. 630.
— für starke Elektrolyte 525.
Maximale Arbeit, Prinzip der 666.
Mechanismus der Stromerzeugung in Lösungen 698.
Medium, Einfluss des 568.
— grösserer Reaktionsfähigkeit 570.
— Natur des 472.
Metallammoniakverbindungen 375. 466.
Metalle, Auflösung der 571. 701.
Metallische Lösungen 402.
Metallischer Zustand 401.
Metalllegierungen 127. 403 ff.
Metamerie 277.
Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen 249 ff.
Mischbarkeit von Flüssigkeiten 481.
— zweier Kristalle 184.
Mischkristall 182.
Mischkristalle, physikalische Eigenschaften der 122 (Tab.).
Mischungsregel 105 ff. 126.
Mischungswärme 115. 118.
Moduln 383 (Tab.). 384 (Tab.). 385 (Tab.).
Mol, Definition 43.
Moleküle 33. 176.
— absolute Grösse, Zahl und Gewicht 419.
— kinetische Energie der 210.
— Konstitution der 275. 288.

Molekülkomplexe 456.
Molekülverbindungen 283. 285. 375.
Molekularattraktion 217. 222.
Molekulardispersion 312.
Molekulardruck 217. 241.
Molekulare Dimensionen 304. 417 f.
Molekulargewicht, Bestimmung 249. 272.
— gasförmiger Stoffe 249, s. a. Dampfdichtebestimmungen.
— der Kolloide 409 u. 410 (Tab.). 411 (Tab.).
— fester Stoffe 275.
Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Drucke 259.
Molekulargrösse, absolute 419.
Molekularhypothese 33.
Molekularkräfte, Wirkungsweite 416.
Molekularmagnetismus 318.
Molekularrefraktion 308. 310 (Tab.). 314 (Tab.).
Molekularrotation 317.
Molekularvolumen 228. 272. 301. 303. 313. 417.
— als Maass des von den Molekülen erfüllten Raumes 304.
— und Molekularrefraktion 313.
— gesättigte Dämpfe 235 (Tab.).
Molekularwärme 46. 48. 180.
— von Gasen 48 (Tab.).
— von Quecksilberchlorverbindungen 181 (Tab.).
Molekularwärmen bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur 50.
— Differenz der beiden 52.
Molekularzustand der Flüssigkeiten 325.
— gasförmiger u. gelöster Stoffe 345. 455.
— in Lösungen 157.
Morphotropie 342.
Multiple Proportionen, Gesetz 32. 176.
Multirotation des Milchzuckers 563.

N.

Nachwirkungen, thermische und elastische 458.
Natur des Mediums 472. 568.
Nebenserien der Elemente 203 (Tab.).
Neutralisationsvorgang 502. 512.
Neutralisationswärme 580. 594 (Tab.). 642.
Neutralsalzwirkung 538. 545.
Neutronen 391.
Niederschläge, Wärmetönung der 597.
— Ausfällung und Auflösen der 531.
Niederschlagsmembran 134.
Normalelement 681.
Nullpunkt, absoluter 45. 74.

O.

Oberflächenspannung 60. 222. 272.
— molekulare, Temperaturkoeffizient 273. 274 (Tab.).
Ohmsches Gesetz 361. 656. 679.
Okklusion 720.
Optische Eigenschaften von Mischkristallen 124.
— Isomerie 295. 335.
— Prüfung von Kristallen 94.
Optisches Verhalten von Gemischen 107.
Osmose durch isotherme Destillation 161.
Osmotischer Druck 133. 148. 351. 693.
— bei hohen Konzentrationen 163 ff.
— Berechnung aus Gefrierpunktserniedrigung 167 (Tab.).
— Bestimmung 133. 138.
— der Kolloide 409.
— in Gemischen 162.
— und chemische Einwirkung 455.
— und Gasdruck 150.
— und Hydrodiffusion 159.
— und Konzentration 148.
— und Natur der gelösten Substanz 150.
— — — des Lösungsmittels 156.
— und Temperatur 148.
— und Verdünnungswärme 149. 164.
— von Zuckerlösungen 137 (Tab.) 151.
Osmotische Theorie der Stromerzeugung 698.
— — chemische Anwendungen 715.
Oxydation durch Elektrolyse 717 f.
Oxydations- u. Reduktionsketten 710.
Oxyde der Elemente 190 (Tab.).

P.

Partialdruck 61. 111.
— des Essigsäuredampfes 430 (Tab.).
Partialvalenz 292.
Peltiereffekt 679.
Periodisches System der Elemente 187. 189 (Tab.). 191 (Tab.). 193 (Tab.).
— — Bedeutung für die Atomgewichtstabelle 197.
Phasen 459. 697.
— Einfluss der Ausdehnung 646.
— variabler Zusammensetzung 462. 476. 628.
— Vertretbarkeit der 646.
Phasenregel 599. 616.
Photochemie 721.
Photochemische Absorption 721.
— Extinktion 725.
— Induktion 726.
— Wirkung, Theorie 731.
— — Gesetze 730.
Photographie 728.
Photolumineszenz 199.
Physikalische Eigenschaften der Salzlösungen 380.
— — — Systematik 343.
— — der Elemente 194.
Piëzoelektrizität der Kristalle 93.
Plasmolyse 136.
Platten, photographische 729.
Pleochroismus 96.
Polarisation, dielektrische 677.
— galvanische 679. 692. 718.
— — Theorie der 718.
Polarisierbare Elemente 687.
Polwechsel von Elementen 709.
Polymerie 277. 325.
Polymorphie 96.
Potentialdifferenz, mechanische Erklärung 698.
— Abhängigkeit von Konzentration 710.
Potential, thermodynamisches 598. 651.
Präzipitationswärme 590.
Principe de l'équilibre mobile 648.
— du travail maximum 667.

Principe du travail und Thermodynamik 668.
— — und Kinetik 669.
— — und Experiment 670.
Prinzip der Analogie in den Reaktionen 289.
— der Entropievermehrung 29.
— der intramolekularen Reaktionen 290.
— von Berthelot 322. 718.
— von Carnot u. Clausius 17.
Proportionen, Gesetz der konstanten und multiplen 32.
Pseudosäuren 565.
Pulfrichs Apparat 306.
Pyknometer 261. 302.
Pyroelektrizität der Kristalle 93.

Q.

Quecksilberoxalataktinometer 724.
Quadrimolekulare Reaktionen 551.

R.

Racemisches Gemisch 335.
Räumliche Anordnung der Atome im Molekül 290.
Raumerfüllung der Moleküle 418 (Tab.).
Raumgitter 87.
Reaktionen, bimolekulare 542. 549.
— elektrochemische 681.
— endothermische 580.
— exothermische 580.
— intramolekulare 290. 536.
— isotherm verlaufende 461. 534. 577.
— nackte 604.
— normale und anomale 529.
— quadrimolekulare 551.
— quinquimolekulare 551.
— sekundäre 717.
— stürmische 653. 657.
— trimolekulare 550. 553.
— umkehrbare 425.
— unimolekulare 542.
— unvollständig verlaufende 560.
— vollständig verlaufende 535.
Reaktionsfähigkeit der Gase 659.
— der Ionen 492.
— des Sauerstoffs 661.
Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen 572.
— und Temperatur 652.
— und Konstitution 556.
Reaktionsisochore 628.
— Ableitung der 633.
Reaktionsisotherme 628.
— Ableitung der 630.
Reaktionsmechanismus 553.
Reaktionsverlauf 553.
— Komplikation des 566.
Reduktion durch Elektrolyse 717 f.
Reduktions- u. Oxydationsketten 710.
Refraktion, spezifische 109. 309. 316.
Refraktionsäquivalent 197. 311.
Refraktionsspektra 338.
Refraktometer 306.
Reibung, innere 59. 332. 373 (Tab.).
— der Salze in wässeriger Lösung 197.
Reibungswärme 15.
Reibungswiderstand der Ionen 361. 372.
Reversible Prozesse 18.
Röntgenstrahlen 396.

S.

Salzlösungen 380.
Schmelzen kristallwasserhaltiger Systeme 621.
— von Gemischen 124.
Schmelzkurven, Nachweis chemischer Verbindungen durch 614.
Schmelzöfen 443.
Schmelzpunkt 329. 330 u. 331 (Tab.).
— mehrfacher 129.
— und Druck 71.
Schmelzpunkte der Elemente 195 (Tab.).
Schmelzpunktserniedrigungen flüssiger Kristalle 262.
Schmelzpunktsregelmässigkeiten 330.
Schmelzwärme 72. 145.
Schwefelwasserstoff, Bildung aus den Elementen 541.
Schwimmmethode 302.
Semipermeable Wände 102. 133.
Sensibilisation, chemische 723.
— optische 723. 730.
Siedeapparat 267. 268.
Siedekurve 64. 326.
Siedepunkt 67. 323 (Tab.).
— absoluter 69.
— als Vergleichstemperatur 304.
Siedepunktsänderung mit dem Druck 68 (Tab.).
Siedepunktserhöhung 142.
— molekulare 266 (Tab.).
Siedepunktsregelmässigkeiten organischer Verbindungen 322.
Siedetemperaturen, absolute 66 (Tab.).
— reduzierte 234. 305.
Silbersalze, latente Lichtwirkung 722.
Soretsches Phänomen 720.
Spaltbarkeit d. Kristalle 93.
Spannkraftserniedrigung, relative, von Gemischen 119.
Spannungen, normale und anomale 708.
Spektra der Elemente 199.
Spektralapparate 338.
Spektrallinien der Elemente, Verteilung 201.
Spektra verdünnter Lösungen 385.
Spektrum, kontinuierliches 199.
— und Atomgewicht 204.
Spezifische Wärme s. Wärme.
Spezifisches Gewicht siehe Dichte.
— Volum siehe Dichte.
Sprengstoffe 665.
Stärke der Säuren und Basen 507. 510. 513.
Statik, chemische 428. 432. 458.
— Gesetz der 428.
Stereochemie des Kohlenstoffs 206. 294.
— des Stickstoffs 299.
Stickstoffdioxyd, Dissoziation 437 (Tab.). 639.
Stickstoffvalenzen 299.
Stille Entladungen 677.
Strahlung des Urans 392.
— des Radiums 392.
Stromerzeugung in Lösungen 698.
— Theorie der galvanischen 703.
Stromleitung, elektrolytische 353.
Strukturchemie 206.
Strukturformeln 293.
Sublimation 73. 463. 470.
Sublimationsdruck 74.
Sublimationswärme 73.
Superoxydtheorie von Engler und Wild 662.

Symmetriebestimmung 93.
Symmetrieeigenschaften 76.
Symmetrieelemente 81.
Symmetrieverhältnisse 80. 81.
System der Elemente 187.

T.

Tautomerie 564.
Teilungskoeffizient 484. 491. 720.
Teilungsverhältnis 270. 491. 507.
Temperatur, absolute 45.
— reduzierte 229. 305.
Temperaturkoeffizient der Arbeitsfähigkeit 23.
— der spezifischen Wärme der Gase 49.
Temperaturen, korrespondierende 236 (Tab.)
Temperatur, Maass 209.
— übereinstimmende 230. 238.
— und chemischer Gleichgewichtszustand 647.
— und Reaktionsgeschwindigkeit 652.
— und unvollständiges Gleichgewicht 627.
— und vollständiges Gleichgewicht 597.
— und Wärmetönung 583.
Temperaturzählung, absolute 45.
Theorie, atomistische der Elektrizität 389.
— der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen 698.
— der übereinstimmenden Zustände 229.
— elektrochemische der Affinitätslehre 282.
— von Clausius-Mosotti 308. 317.
— von Kekulé (Benzolring) 291.
— von Nernst (Diffusion) 366.
— von van der Waals 65.
— von Werner 375.
Thermochemie I. 577.
— II. 597.
— III. 627.
— IV. 652.
— V. 666.
— der Elektrolyte 593.
Thermochemische Behandlung flüssiger Gemische 114.
— Bezeichnungsweise 579.
— Methoden 584.
Thermodynamik, Anwendung auf die Reaktionsgeschwindigkeit 655.
— der Gase 49. 55.
— des Bleiakkumulators 694 ff.
— des unvollständigen Gleichgewichts 627.
— des vollständigen Gleichgewichts 616.
— isomorpher Gemische 129.
Thermodynamische Behandlung flüssiger Gemische 114.
— Theorie und Elektrochemie 682.
— Berechnung elektromotorischer Kräfte 693.
Thermodynamisches Potential 598. 651.
Thermoketten 680. 720.
Thermolumineszenz 199.
Thermometer von Beckmann 262.
Thermoneutralität 593.
Thomsonsche Regel 684 f. 718.
Titration 517.
Trägheit der Kohlenstoffbindung 289.
Transstellung der geometrischen Isomerie 298.
Trockenmittel, Theorie 646.
Tropfelektrode 703.

U.

Uebereinstimmende Zustände 229 f. 304.
Ueberführung, elektrolytische 115.
Ueberführungszahlen 360. 363.
Uebergangspunkt 601 ff. 617.
Ueberschmelzung 329.
Ueberschuss der Dissoziationsprodukte, Einfluss 440.
Ueberspannungen 714 f.
Ueberwachsung der Kristalle 182.
Umkehrbare Reaktion 425.
Umwandlung, allotrope 619.
— der Energie 577.
— der Materie 422.
Umwandlungsgeschwindigkeit 621.
Umwandlungstemperatur von Kristallen 97. 619. 621.
— Bestimmung 619. 626.
Umwandlungswärme 97.
Umwandlung von Wärme in Arbeit 16.
Unitarische Auffassungsweise 282.
Unterkühlung 329.
Unverträglichkeit kondensierter Systeme 620.
Unzerstörbarkeit der Energie 7. 10.
— des Stoffes 6.

V.

Valenzen des Kohlenstoffs 289. 294.
Valenzlehre 279.
Verbindung, chemische 31.
Verbindungsgewicht 32. 176.
Verbrennungswärme organischer Verbindungen 318. 591. 593 (Tab.). 676.
Verdampfung 634.
— gleichzeitige von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen 478.
— von Gemischen 111.
— von Lösungen 138. 146.
Verdampfungsgrenze 75.
Verdampfungswärme 60. 61. 242 (Tab.). 328 (Tab.).
— Abhängigkeit derselben von der Temperatur 62.
— beim kritischen Punkt 241.
— des Wassers 62.
— molekulare 61.
— — des Benzols 63.
Verdünnungswärme 115. 149. 170. 587.
Vermischung mittels isothermer Destillation 116 f.
Verseifung der Ester 543 ff. (Tab.). 560.
— Theorie 546.
Verseifungskonstante 544. 548.
Verseifungsgeschwindigkeit 543 ff. (Tab.). 560 (Tab.).
Verteilung einer Basis zwischen zwei Säuren 506. 509 (Tab.).
— eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln 270. 482.
— von Elektrolyten zwischen Wasser und einer zweiten Phase 582 (Tab.).
— von Salzsäure zwischen Alkaloiden 451 (Tab.).
Verteilungsgesetz 215.
Verteilungssatz 478. 484. 615.

Verteilungssatz, Anwendung zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte 484.
Vertretbarkeit der Phasen 646.
Verwandelbarkeit der Energie 15.
— des Stoffes 6.
Verwandtschaftslehre I. 422.
— II. 577.
Volt 682.
Voltazelle 681.
Volum, spezifisches 106. 301; siehe auch Dichte.
Volumänderung beim Schmelzen 197.
— durch Auflösung 381 (Tab.).
Volumen der Molekule 228.
— reduziertes 229.
Volumenometer 302.
Volumkorrektion der Gase 216.

W.

Wärme, latente 25. 684.
— spezifische, bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur 9. Verhältnis derselben 52. 212 (Tab.).
— — des Wassers 12 (Tab.).
— — Temperaturkoeffizient der 49 (Tab.).
— — und chemische Energie 666.
— — von festen Stoffen 180.
— — von Flüssigkeiten 181. 240.
— — von Gasen 46. 49. 181. 240. 349.
— — von Mischungen 106.
— Wesen der 206. 209 ff.
Wärmeäquivalent, mechanisches 7. 12. 52.
Wärmeausdehnung 197.
Wärmebewegung der Molekule 199.
Wärmeeinheit 11.
Wärmeentwicklung und Reaktionsverlauf 670.
— und elektromotorische Kraft 683.
Wärmeinhalt komprimierter Gase und Flüssigkeiten 240.
Wärmekapazität 9.
— von Gasen 47.
— und Wärmetönung 584.
Wärmeleitung der Gase 349.
Wärmesummen, Gesetz der konstanten 582.
Wärmetheorie, I. Hauptsatz der mechanischen 7. 577. 683.
— II. Hauptsatz der mechanischen 15 ff. 597.
Wärmetönung 502. 577 f.
— Einfluss der Temperatur 583.
— elektrochemischer Prozesse 684.
— und Affinität 691.
— und Bildungswärmen 590.
— und Dissoziation 595.
— und Verbrennungswärme 592.
— und Wärmekapazität 584.
Wärmetransport 21.
Wanderung der Ionen 355. 362.
Wanderungsgeschwindigkeit 197. 361. 387.
Wasser, spezifische Wärme des 12 (Tab.).
Wasserbildung 552.
Wasserdampf, Zerfall 443 f.
Wasserstoffentwicklung 703. 715.
— Ueberspannung 714.
Wasserstoffspektrum 202 (Tab.).
Wasserstoffsuperoxyd 662.
Wasserzersetzung 691. 715 f.
Wattsekunde 682 f.
Wege der Kraft 28.
Weginkrement 27.
Weglänge, mittlere 207. 215 (Tab.). 248 (Tab.).
Weinsäure 335.
Wellenfläche, Huyghenssche 91.
— Fresnelsche 91.
Wert, chemischer 190. 280. 283.
Wert des Kohlenstoffs 286.
Wertigkeit, elektrische 356.
— der Luftionen 399.
Weston-Element 681.
Widerstand, chemischer 656.
Winkelmessung von Kristallen 95.
Wirkungssphäre der Molekularkräfte 416.
Wismutlegierungen, Schmelzpunkt 127 (Tab.).
Woodsche Legierung 129.

Z.

Zellen der Bakterien 137.
Zerquetschungsmanometer 47.
Zersetzungen, nichtumkehrbare 654.
Zersetzungsspannungen 712 (Tab.).
Zirkularpolarisation 333.
Zone 77.
Zonen, Gesetz der 77.
Zonenachse 77.
Zuckerinversion 537 (Tab.).
Zuckerlösungen, osmotischer Druck 137 (Tab.).
Zustände, übereinstimmende 229 f. 304.
Zustandsänderung, isotherm verlaufende 19.
Zustandsgleichung, reduzierte 228. 600.
— des Aethylens 219 (Tab.).
— der flüssigen Kohlensäure 213 (Tab.).
— von van der Waals 218 ff.
Zustandsgrössen, reduzierte 239 (Tab.).
Zwillinge (Kristall-) 87.
Zwillingsachse, -ebene, -lamellen 88.
Zwillingselemente 194.
Zwischenkörper 583.
Zwitterionen 378.

Berichtigungen.

S. 33 Z. 12 v. o.: vorigen statt dieses.
„ 165 „ 5 „ „ der statt des.
„ 172 „ 11 „ „ Lussana statt Lussanna.
„ 195 „ 10 v. u.: $\frac{Ir}{\text{üb. } 2500}$ statt $\frac{Ir}{2220}$
„ 256 „ 18 v. o.: Heraeus statt Hereus.

S. 298 Z. 3 v. o.: Acetylenbindung statt Acetylenbildung.
„ 330 „ 4 v. u.: 115^0 statt 97^0.
„ 493 „ 13 „ „ 18,1 statt 18,9.
„ 556 „ 14 „ „ Hantzsch statt Hantzch.

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted] DAYS	1 MONTH	
4	5	6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C034817668